化学元素周期系

Huaxue Yuansu Zhouqi Xi

车云霞 申泮文 编

南开大学出版社

化学元素周期系

《化学元素周期系》多媒体教科书软件配套教材

车云霞　申泮文　编

南 开 大 学 出 版 社
天　津

内 容 提 要

本书是为配合高等教育出版社1999年出版的同名多媒体教学光盘而出版的，该教学光盘已获教育部1997年全国高校优秀教学软件一等奖。

本书共分18章。第1章是化学元素周期律发现人——门捷列夫的生平小传，第2章详细介绍了化学元素周期系理论的发现与发展过程、元素化学性质的周期性变化以及对元素周期表未来发展的推测等。从第3章到第18章，每章为一族元素，逐一阐述周期表中16个族每一族元素的通性，112种元素每一元素的发现简史，主要元素单质和重要化合物的性质、结构特征、制备方法、生物活性和用途等。这既是一部无机化学纪实材料的教科书，又是一部无机化学简明资料辞典。

本书可作为综合性大学化学系普通化学和无机化学课程的元素化学教材，亦可供其他各类高校化学、应用化学、化工专业在相关课程教学中参考。本书还可作为非化学专业学生学习普通化学知识的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学元素周期系/车云霞编著. - 天津:南开大学出版社,1999.10(2000.7 重印)
ISBN 7-310-01320-4

Ⅰ.化… Ⅱ.车… Ⅲ.化学元素周期表-研究
Ⅳ.06-64

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第47737号

出版发行 南开大学出版社
地址:天津市南开区卫津路94号
邮编:300071 电话:(022)23508542
出版人 张世甲
承 印 南开大学印刷厂印刷
经 销 全国各地新华书店
版 次 1999年10月第1版
印 次 2000年7月第2次印刷
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 21.25
字 数 534千字
印 数 1501-2500
定 价 31.00元

序

为推动新一轮教学改革，解决高等学校化学学科基础课教学中的问题，我们编制了一套(共两张光盘)支持元素化学教学的多媒体教科书软件《化学元素周期系》。该软件已获教育部1997年全国高校优秀教学软件一等奖，并已由高等教育出版社1999年初正式出版发行。由于这套软件目前只向学校发售，供教师教学之用，而学生只能上机学习，还不能人手一份自理学习，因此教师和学生都希望能有一本配套教材配合光盘使用，这样既能方便教师备课，又便于学生课下预习和复习。为了解决这一矛盾，我们又为此软件编写了这本配套教材。这本教材根据教育部高校化学教学指导委员会制定的一年级无机化学教学大纲编写，涵盖了两张光盘的全部教学内容：包括112种元素、16个族、7个周期、化学元素周期系、门捷列夫小传等139个专题，全书约50余万字。

在进入新世纪的知识经济社会之际，高等学校对学生的教育，应该着重培养学生的自学能力和独立猎取知识的本领。我们编制多媒体教科书软件的目的，就是试图提高学生的自学效率，使他们上机自学时，就把大脑与电脑联结起来，通过多媒体技术的声、光、动画和生动文字对课题内容的演示，确实能引发学习的积极性，提高吸收知识的速度。这本配套教材还可以成为学生上机学习后的课余查索手册。

教师仍然对教学起主导作用。在讲授无机化学元素化学部分的过程中，教师在课堂上典型地讲授元素群的通性，例如碱金属和碱土金属元素的通性、非金属元素的通性、过渡元素的通性等(参阅尹敬执、申泮文著：《基础无机化学》下册)，着重指导学生总结概括知识的能力，至于重要元素化学各论则留给学生利用软件自学，同时重视学生的习题作业。通过师生的密切合作，学生是可以达到生动活泼、高效率学习的。我们欢迎兄弟院校的师生提供对使用《化学元素周期系》教科书软件及配套教材的经验和意见，共同为教学改革集思广益，互相切磋提高。

感谢南开大学出版社接受这份配套教材的出版任务，我们希望该出版物能为教无机化学的教师和学无机化学的学生起到帮助作用。

参加本书文字和图形处理工作的有南开大学化学系96级研究生苟兴龙，94级本科生宋坤、秦红胜、董鑫，96级本科生周卫华、李姮、赵琢，97级本科生王宗瀛、张怀斌、王雷、吴卫华等同学。

由于时间仓促，书中错误和不妥之处在所难免，敬请读者给予批评和指正。

作　者

1999年3月于天津

目　录

第1章 门捷列夫小传



俄罗斯天才的化学家门捷列夫(Mendeleev)1834年2月8日诞生在西伯利亚的托波尔斯克城的一个中学校长的家里。他幼年丧父，全靠母亲把他培养成人。1858年，22岁的门捷列夫从彼得堡的中央师范学院毕业，获得硕士学位，被任命为彼得堡大学讲师。1859年他被派往法国巴黎和德国海德尔堡大学化学实验室进行研究工作，并于1860年参加了化学史上具有重要意义的卡尔斯鲁厄化学会议。1865年，彼得堡大学授予他科学博士学位，并聘他为普通化学教授。

在极为重要的自然规律——元素周期律还没有被发现以前，无机化学中许许多多孤立的琐碎事实堆积在一起，没有一点系统性。新的事实无法预见，实验的结果也难以确定其是否正确，总之，处于一种混乱的状态。这对于学习、研究以及运用化学知识去解决生产技术问题的人们，造成了很大的困难。1869年，门捷列夫在总结前人生产斗争、科学实验成果和他本人大量科学实践的基础上，发现了元素之间的内在联系——化学元素周期律。这一具有极其重大意义的基础性定律的发现，大大加深了人类对物质世界的认识，对科学发展起了指导和推动作用，在历史上成为科学发展的里程碑。在元素周期律发现以前和以后，化学的历史可以分成截然不同的两个时代。恩格斯曾高度评价元素周期律的发现："门捷列夫不自觉地应用黑格尔的量转化为质的规律，完成了科学上的一个勋业，这个勋业可以和勒维烈计算尚未知道的行星海王星的勋业居于同等地位。"(《自然辩证法》)

门捷列夫不仅仅是一位科学巨人，同时他还擅长教育，热爱文学艺术，他爱好莎士比亚、哥德、拜伦的作品，尤其喜欢读普希金的诗篇。他的夫人波波娃善于绘画，他的家里挂了许多有名的科学家的画像，都出于他夫人的手笔。他的家庭生活是美满愉快的，他一共有六个儿女。他兴趣广泛，生活俭朴。他喜欢自己动手种蔬菜，他种的蔬菜的收获量往往超过附近的农民。他到郊外去旅行时，总是坐三等车厢，他喜欢和青年学生以及人民大众接近，郊外的农民对这位

长发长须的学者都很熟悉，相处得很好。

1890 年，门捷列夫抗议沙皇政府压迫学校的民主运动，愤而辞职。这样一位举世闻名的大学者竟不能在当时俄国的大学里工作，可见沙皇时代反动势力的猖獗了。沙皇政府为敷衍社会的公愤和舆论，在 1895 年请门捷列夫担任了国家度量衡局的局长。门捷列夫通过度量衡的鉴定和检查，把自己的科学知识贡献给俄罗斯的工业生产。他在度量衡局工作了 14 年，一直到他光辉生命的最后一天。1907 年 2 月 2 日晨，这位天才的科学家停止了呼吸。这一天距他的 73 岁诞辰只有 6 天。

第2章　化学元素周期系

§2.1　元素周期表概述

1869年俄国化学家门捷列夫发现化学元素按照相对原子质量的大小依次排列，元素的物理性质和化学性质出现周期性的变化，他把这个规律叫做“化学元素周期律”。

化学元素周期表是化学元素周期律的具体表现，是化学元素性质的总结。它把一百多种元素依照原子序数按周期和族类排列出来，使得数以百万计的化学物质及其错综复杂的化学现象的研究找到了头绪。它不仅反映了化学元素的自然分类，同时为人类认识自然界提供了一个重要工具。

元素的原子结构和性质决定了元素在周期表中的位置；反之，周期表中的每个位置也反映了该元素的原子结构和性质。因此，根据某个元素在周期表里的位置，就可以确定它的原子结构并推测出它应该具有的性质。例如，在化学史上人们根据早期的元素周期表，预言了镓、钪、锗、钋、镭、锕、镤、铼、锝、钫、砹和稀有气体等多种元素的存在，并预测了这些元素及其化合物的性质；又如，已知碳在周期表中属ⅣA族，有4个价电子，得失电子能力相当，原子体积又小，能形成牢固的共价键，因此能形成长碳键和环状的化合物。根据硅在周期表中与碳的关系，可以推测相类似的有机硅化合物的性质。

元素周期表有着广泛的应用。在地球化学方面，利用它不仅有助于理解自然界中矿产分布的规律(性质类似的元素往往共生在一起)，更重要的是有助于寻找矿源。探索新材料的工作也离不开元素周期表，例如用来制造农药的元素，像氯、硫、磷等都在周期表的一定区域；又如电子工业上使用的半导体材料，可以在周期表中金属与非金属元素分界线附近的那些元素(Si、As、Se、Ga、Ge等)及其化合物中去寻找。化学工业上所使用的催化剂，大多数为周期表中部的一些元素(如V、Fe、Rh、Pd、Pt)及其化合物。

利用元素周期律和周期表还能够指导基础理论的研究。现代物质结构理论的建立和发展，现代化学的各个分支，如有机化学、催化化学、放射化学等的发展，无一不与元素周期律有关。现代原子物理学上的两个难题：原子核里正电荷数的测定及核外电子的分布，都是直接受到元素周期律的启发而获得解决的。

随着实践的发展，元素周期律的内容不断得到充实和丰富，尤其是原子结构理论的建立，进一步揭示了元素周期律的实质。元素周期律的更为严密的说法应该是：元素的性质随着元素原子序数的增加而呈现周期性的变化。现代科学的发展更加证实了元素的性质随着元素的原子核所带的正电荷量的增加，呈现出周期性变化，则进一步揭示了门捷列夫没有揭示的本质。

元素周期表有各种不同的样式，我们采用的是维尔纳长式周期表，因其比较易于说明原子结构和元素性质的关系。

目前已知的化学元素已达到112种，其中94种存在于自然界中，18种是人造的。已知的112种元素中绝大多数是金属元素，共90种，非金属元素仅22种。在112种元素中，前103种

元素早已有了自己的英文名称、中文名称和相应的元素符号。104～109 号元素最近也有了英文名称、中文名称和相应的元素符号。110、111 和 112 号 3 种元素目前还没有被命名。

用来表示元素的符号都是拉丁文名称的缩写。元素的中文名称中有的是我国自古以来就熟知的元素，如金、银、铜、铁、锡、硫、砷等，故用原名；有的是外文音译的，如钠、锰、铀、氦等；也有的是会意创新的，如氢(轻的气)、溴(臭的水)、铂(白色的金，同时也是音译)等。中文名称的部首为“金”的是金属元素；部首为“石”的是非金属元素；部首为“气”的，在普通情况下是气体；部首为“水”或“三点水”的是液体。所以元素的中文名称有顾名见类的妙处。金属元素名称的部首皆为金(汞是唯一例外)，其余部首为石、气和水的都是非金属元素。金属元素在周期表的左方，非金属元素在右方，分界线是从铍与硼到钋与砹之间的一条斜线。

原子序数 元素符号 红色指放射性元素 原子量

元素名称 注＊的是人造元素

外围电子的构型 括号指可能的构型

注 1. 相对原子质量录自 1997 年国际相对原子质量表，以 $^{12}C=12$ 为基准。相对原子质量末位数的准确度加注在其后括号内。

2. 商品 Li 的相对原子质量范围 6.94～6.99。

周期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1	1 H 氢																	2 He 氦
2	3 Li 锂	4 Be 铍											5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟	10 Ne 氖
3	11 Na 钠	12 Mg 镁											13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯	18 Ar 氩
4	19 K 钾	20 Ca 钙	21 Sc 钪	22 Ti 钛	23 V 钒	24 Cr 铬	25 Mn 锰	26 Fe 铁	27 Co 钴	28 Ni 镍	29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒	35 Br 溴	36 Kr 氪
5	37 Rb 铷	38 Sr 锶	39 Y 钇	40 Zr 锆	41 Nb 铌	42 Mo 钼	43 Tc 锝	44 Ru 钌	45 Rh 铑	46 Pd 钯	47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲	53 I 碘	54 Xe 氙
6	55 Cs 铯	56 Ba 钡	57–71 La–Lu 镧系	72 Hf 铪	73 Ta 钽	74 W 钨	75 Re 铼	76 Os 锇	77 Ir 铱	78 Pt 铂	79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋	85 At 砹	86 Rn 氡
7	87 Fr 钫	88 Ra 镭	89–103 Ac–Lr 锕系	104 Rf 𬬻＊	105 Db 𬭊＊	106 Sg 𬭳＊	107 Bh 𬭛＊	108 Bh 𬭶＊	109 Mt 鿏＊	110 Uun＊	111 Uuu＊	112 Uub＊						

镧系	57 La 镧	58 Ce 铈	59 Pr 镨	60 Nd 钕	61 Pm 钷	62 Sm 钐	63 Eu 铕	64 Gd 钆	65 Tb 铽	66 Dy 镝	67 Ho 钬	68 Er 铒	69 Tm 铥	70 Yb 镱	71 Lu 镥
锕系	89 Ac 锕	90 Th 钍	91 Pa 镤	92 U 铀	93 Np 镎	94 Pu 钚	95 Am 镅＊	96 Cm 锔＊	97 Bk 锫＊	98 Cf 锎＊	99 Es 锿＊	100 Fm 镄＊	101 Md 钔＊	102 No 锘＊	103 Lr 铹＊

图 2.1 维尔纳长式周期表

§2.2 元素周期系理论的发展过程

元素周期律理论有几个重要发展过程：

(1)1869 年俄国化学家门捷列夫在总结前人工作和他本人大量科学实践的基础上，提出了元素周期律的理论，为化学科学的近代发展奠定了基础。门捷列夫根据他在周期表中排出的空位，预言了类硼(钪)、类铝(镓)、类硅(锗)等几个尚未发现的新元素的性质。在以后的几年时间里，这些元素陆续地都被发现了，实验测得的结果与预言惊人地相似。这不但充实了周期表，更证实了门捷列夫元素周期律的正确性。

(2)1894 年～1898 年稀有气体的发现，使元素周期律理论经受了一次考验。门捷列夫当时指出，可以在周期表上开辟一个走廊，结果在周期表中增添了一个 0 族。这样，更进一步完善了周期表，使元素周期律理论得到了发展。

(3)1913 年英国物理学家莫斯莱通过 X 射线的研究，揭示了原子序数是原子的核电荷数这一本质，改变了元素周期律的叙述形式：“化学元素的性质是它们原子序数(而不再是相对原子质量)的周期性函数。”这是人们的一个重要的认识发展过程，它把元素周期律理论放在更正

确、更科学的本质基础之上。

(4)20 世纪初期，继电子的发现和元素放射性的发现之后，逐步发展起来了原子电子层结构理论和原子核结构理论，使人们能够更深人地认识到元素周期律的本质原因："化学元素性质的周期性来源于原子电子层结构的周期性"。至此，人们开始认识到原子的内部，认识到了周期律的本质、全体和内部的联系，从而更进一步丰富和发展了元素周期律理论。

(5)1940 年～1974 年人们在合成新元素(铀后元素)的基础上提出并证实了第二个稀土族——锕系元素——的存在，它们在周期表中和镧系元素相对应。锕系理论的确立，再一次证实了元素周期律的伟大实践意义和指导未来发展的无限生命力。人们对元素周期系的结构再一次得到深入的认识，由此可以预见周期系的未来结构状况。

(6)人类对元素周期律理论的认识到目前并未完结，客观世界是不可穷尽的，人类的认识也是不可穷尽的，根据现有元素周期律理论的基础，人们已可以预见未来的元素周期表的全貌，预见新的元素和新的周期。

§2.3 元素周期表与元素性质的周期性

2.3.1 元素周期表与原子电子排布的周期性

1. 元素的分区与原子的电子层结构

根据原子的电子层结构的特征，可以把周期表中的元素所在的位置分为五个区。

①s 区元素，最外电子层结构是 ns^1 和 ns^2，包括ⅠA 族碱金属和ⅡA 族碱土金属元素。

②p 区元素，最外电子层结构是 $ns^2np^{1\sim6}$，即从第ⅢA 族到第 0 族元素。

③d 区元素，电子层结构是 $(n-1)d^{1\sim9}ns^{1\sim2}$，即从第ⅢB 族到第ⅧB 族元素。

④ds 区元素，电子层结构是 $(n-1)d^{10}ns^1$ 和 $(n-1)d^{10}ns^2$，包括第ⅠB 族和第ⅡB 族元素。

⑤f 区元素，电子层结构是 $(n-2)f^{0\sim14}(n-1)d^{0\sim2}ns^2$，本区元素的差别主要在倒数第三层 $(n-2)f$ 轨道上电子数不同。由于最外两层电子数基本相同，所以它们的化学性质非常相似，包括镧系和锕系元素。

周期	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ B	ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1–7	s 区		d 区						ds 区		p 区					
镧系 / 锕系	f 区															

图 2.2 长式周期表元素分区示意图

2. 周期与原子的电子层结构

从原子核外电子排布的规律和周期与能级组的关系(表 2.1)可知:

①元素所在的周期数等于该元素原子的电子层数,即:周期数=最外电子层的主量子数 n。

②各周期元素的数目等于相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数。

表 2.1 周期与能级组的关系

周期	能级组	能级组内各原子轨道	能级组内轨道所能容纳的电子数	各周期中元素
1	一	1*s*	2	3
2	二	2*s* 2*p*	8	8
3	三	3*s* 3*p*	8	8
4	四	4*s* 3*d* 4*p*	18	18
5	五	5*s* 4*d* 5*p*	18	18
6	六	6*s* 4*f* 5*d* 6*p*	32	32
7	七	7*s* 5*f* 6*d* 7*p*	32	32

3. 族与原子的电子层结构

按长式周期表,把元素划分为 16 个族:7 个 A 族和 7 个 B 族,还有 1 个零族和 1 个第Ⅷ族。A 族也叫主族,包括短周期中的元素;B 族只包含长周期的元素,也叫副族。现在国外把元素划分为 18 个族,不区分主族或副族,按长式周期表从左向右依次排列。这种划分与元素原子的外层和次外层的电子数有关。在本书中,我们仍按主族和副族来讨论族与原子的电子层结构的关系。

各主族元素(即 *s* 区与 *p* 区元素)的族数与该族元素原子的最外层电子数相等,也与该族元素的最高氧化数相一致(O 和 F 除外)。

各副族元素情况则不同:对 *ds* 区元素来说,它们的族数与主族元素一样,等于该族元素原子的最外层电子数;对 *d* 区元素来说,它们的族数等于其最高能级组中的电子总数,也就是说,等于其最外层电子数与次外层 *d* 电子数之和(其中第Ⅷ族只适用于 Ru 和 Os)。对 *f* 区元素来说,它们均属于第ⅢB 族元素。

表 2.2 各区内所属元素的族数与原子核外电子分布的关系

元素区域	元素族数
s、*p*、*ds* 区元素	等于最外电子层的电子数($ns+np$)
d 区元素(其中第Ⅷ族只适用于 Ru 和 Os)	等于最外层电子数与次外层 *d* 电子数之和$(n-1)d+ns$
f 区元素	均为第ⅢB 族元素

在同一族中,虽然不同元素原子的电子层数不同,但它们最外层电子数目相同,因此同一族元素之间性质非常相似。

原子的电子层结构与元素周期系有着密切的关系。若已知元素的原子序数,便可写出该元素的电子层结构,并能判断出该元素所在的周期和族;反之,若已知元素所在的周期和族,也可以推测它的原子序数,并写出其原子的电子结构式。

2.3.2 元素周期表与原子性质变化的周期性

1. 原子半径的周期性

原子的大小以原子半径来表示,在讨论原子半径的变化规律时,我们采用的是原子的共价半径,但稀有气体的原子半径只能用范德华半径代替。周期表中各周期元素的原子半径如图 2.3 所示。

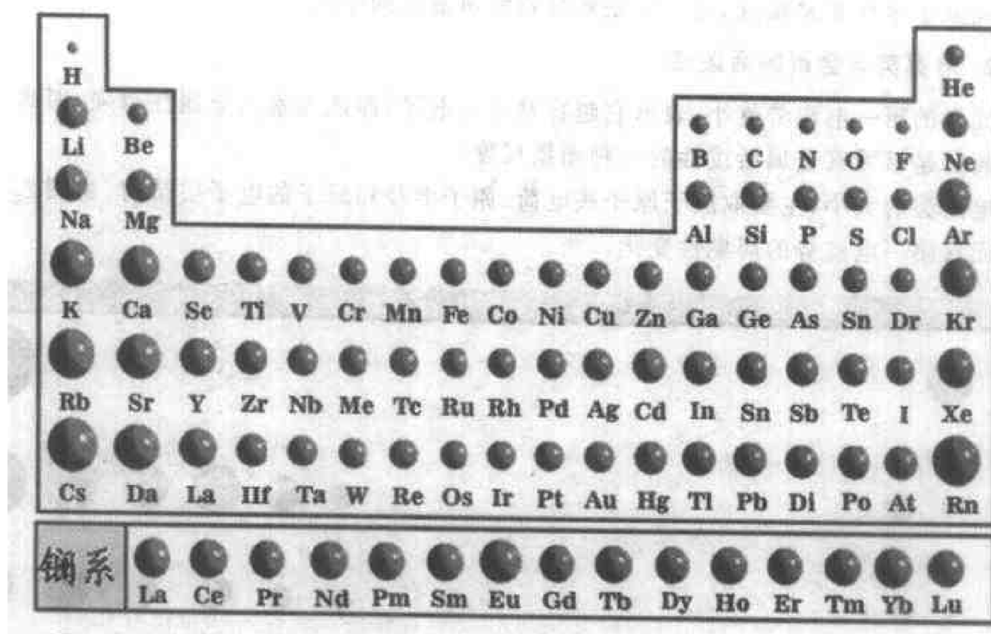


图 2.3　元素周期表中各元素的原子半径图

①短周期内原子半径的变化(1、2、3 周期)

在短周期中，从左到右随着原子序数的增加，核电荷数在增大，原子半径在逐渐缩小。但最后到稀有气体时，原子半径突然变大，这主要是因为稀有气体的原子半径不是共价半径，而是范德华半径。

②长周期内原子半径的变化(4、5 周期)

在长周期中，从左向右，主族元素原子半径变化的趋势与短周期基本一致，原子半径逐渐缩小；副族中的 d 区过渡元素，自左向右，由于新增加的电子填入了次外层的 $(n-1)d$ 轨道上，对于决定原子半径大小的最外电子层上的电子来说，次外层的 d 电子部分地抵消了核电荷对外层 ns 电子的引力，使有效核电荷增大得比较缓慢。因此，d 区过渡元素从左向右，原子半径只是略有减小，缩小程度不大；到了 ds 区元素，由于次外层的 $(n-1)d$ 轨道已经全充满，d^{10} 电子对核电荷的抵消作用较大，超过了核电荷数增加的影响，因而造成原子半径反而有所增大。同短周期一样，末尾稀有气体的原子半径又突然增大。

③特长周期内原子半径的变化(6、7 周期)

在特长周期中，不仅包含有 d 区过渡元素，还包含有 f 区内过渡元素(镧系元素、锕系元素)。由于新增加的电子填入倒数第三层的 $(n-2)f$ 轨道上，对核电荷的抵消作用比填入次外层的 $(n-1)d$ 轨道更大，有效核电荷的变化更小，因此 f 区元素从左向右原子半径减小的幅度更小，这就是镧系收缩。由于镧系收缩的影响，使镧系元素后面的各过渡元素的原子半径都相应缩小，致使同一副族的第 5、6 周期过渡元素的原子半径非常接近。这就决定了 Zr 与 Hf、Nb 与 Ta、Mo 与 W 等在性质上极为相似，难以分离。

在特长周期中，主族元素、d 区元素、ds 区元素的原子半径的变化规律同长周期的类似。

④同族元素原子半径的变化

在主族元素区内，从上往下，原子半径显著增大。尽管核电荷数增多，但由于电子层数增多的因素起主导作用，因此原子半径显著增大。

在副族元素区内，从上到下，原子半径一般只是稍有增大。其中第 5 与第 6 周期的同族元

素之间原子半径非常接近，这主要是镧系收缩所造成的结果。

2. 电离势与金属的活泼性

元素的第一电离势越小，表示它越容易失去电子，即该元素的金属性越强。因此，元素的第一电离势是该元素金属活泼性的一种衡量尺度。

电离势的大小，主要取决于原子核电荷、原子半径和原子的电子层结构。由图 2.4 或图2.5 可见元素第一电离势的周期性变化。

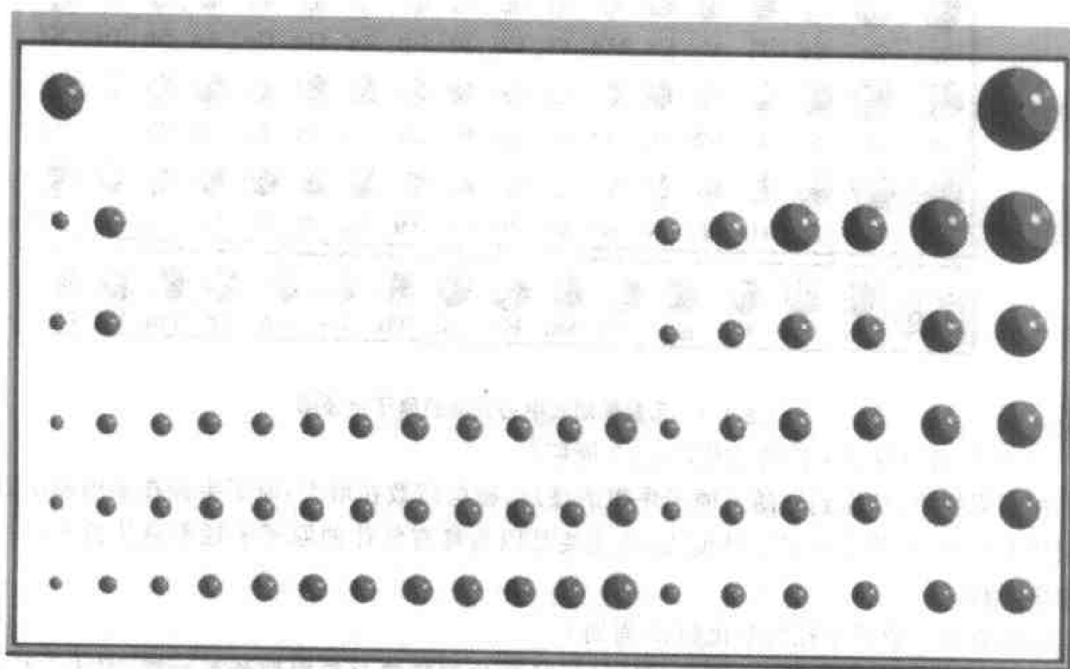


图 2.4　元素第一电离势周期性变化图(a)

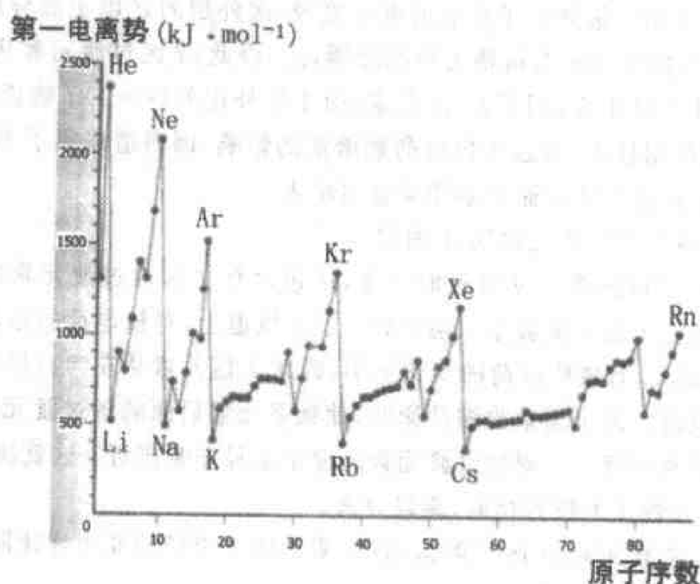


图 2.5　元素第一电离势周期性变化图(b)

(1)如图 2.5 所示，在每一周期中，在曲线各最高点的是稀有气体元素，它的原子具有稳定的 8 电子结构，所以它的电离势最高；而在曲线各最低点的是碱金属元素，它们的电离势在同

一周期中是最低的，表明它们是最活泼的金属元素。各周期其他元素的电离势则介于这两者之间。在同一周期中，由左至右，随着原子序数增加、核电荷增多、原子半径变小，原子核对外层电子的引力变大，元素的电离势变大。元素的金属性慢慢减弱，由活泼的金属元素过渡到非金属元素。

(2)在每一族中，自上而下，元素电子层数不同，但最外层电子数相同；随着原子半径增大，电离势变小，金属性增强。在ⅠA族中，最下方的铯有最小的第一电离势，它是周期系中最活泼的金属元素，而稀有气体氦则有最大的第一电离势。

(3)某些元素的电离势比同周期中相邻元素的高，是由于它具有全充满或半充满的电子层结构，稳定性较高，例如N、P、As(具有半充满的轨道)，Zn、Cd、Hg(具有全充满的$(n-1)d^{10}ns^2$轨道)。

3. 电子亲合势与非金属的活泼性

当某元素处于基态的气态原子得到一个电子成为负一价阴离子时，其所放出的能量，称为该元素的电子亲合势。元素的电子亲合势越大，表示它的原子越容易获得电子，非金属性也就越强。活泼的非金属元素一般都具有较高的电子亲合势。

由于电子亲合势的测定比较困难，因而目前元素的电子亲合势数据不如电离势数据完整。但从上面已有的数据仍不难看出，活泼的非金属具有较高的电子亲合势，而金属元素的电子亲合势都比较小，说明金属在通常情况下难于获得电子形成负价阴离子。

1	H 72.9																	He -21
2	Li 59.8	Be -240											B 23	C 122	N -52	O 141	F 322	Ne -29
3	Na 52.9	Mg -230											Al 44	Si 120	P 74	S 200.4	Cl 348.7	Ar -35
4	K 48.4	Ca -156	Sc	Ti 37.7	V 90.4	Cr 63	Mn	Fe 56.2	Co 90.3	Ni 1231	Cu 123	Zn -87	Ga 36	Ge 116	As 77	Se 195	Br 3245	Kr -39
5	Rb 46.9	Sr	Y	Zr	Nb	Mo 96	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd -58	In 34	Sn 121	Sb 101	Te 190.1	I 295	Xe -40
6	Cs 45.5	Ba -52	La	Hf	Ta 80	W 50	Re 15	Os	Ir	Pt 205.3	Au 222.7	Hg	Tl 50	Pb 100	Bi 100	Po 180	At 270	Rn -40
7	Fr 44.0	Ra	Ac															

图 2.6　元素的电子亲合势

注：负值表示该元素的原子难于接受电子，欲使它接受电子需给它做功

深色框内数据为实验值，浅色框内数据为理论值。

在周期中，由左向右，元素的电子亲合势随原子半径的减小而增大；在族中，自上而下，随原子半径的增大而减小。但由图2.6可知，ⅥA族和ⅦA族的头一个元素(氧和氟)的电子亲合势并非最大，而分别比各自的第二个元素(硫和氯)的电子亲合势要小。这一反常现象是这样造成的：由于氧、氟原子半径最小，电子密度最大，电子间排斥力很强，以致当加合一个电子形成负离子时，放出的能量减小。

4. 电负性与化合物的键型

元素的电离势和电子亲合势都是只从一个方面反映了某原子得失电子的能力，而只从电

离势或电子亲合势的大小来衡量金属、非金属元素的活泼性是有一定局限性的。实际上元素在形成化合物时，有的元素的原子既难于失去电子，又难于获得电子，如碳、氢元素等。因此，在原子相互化合时，必须把该原子失去电子的难易程度和结合电子的难易程度统一起来考虑。我们把原子在分子中吸引电子的能力叫做元素的电负性。

1	H 2.1																
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
3	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
6	Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1														

图 2.7　元素电负性的周期性变化图

由图 2.7 可见，元素的电负性呈现周期性变化。在同一周期中，从左到右，随着原子序数的增大，电负性递增，元素的非金属性逐渐增强。在同一主族中，从上到下，电负性递减，元素的非金属性依次减弱。副族元素的电负性没有明显的变化规律。

在周期表中，右上方氟的电负性最大，其非金属性最强；左下方铯的电负性最小，其金属性最强。一般来说，金属元素的电负性在约 2.0 以下，非金属元素的电负性在约 2.0 以上。根据元素电负性的大小，可以衡量元素的金属性和非金属性的强弱，但应注意，元素的金属性和非金属性之间并没有严格的界限。

从元素的电负性还可以大致判断化合物中化学键的类型。两个电负性相差很大的元素化合时，通常形成离子键；电负性相差不大时，通常形成共价键。如果电负性之差非常小或等于零，则形成的共价键是非极性共价键；电负性差别越大，共价键的极性也越大。

在周期中，自左向右，首先遇到的是能生成离子键的元素，然后是兼有离子键和极性共价键的元素，最后遇到的是兼有离子键、极性共价键和非极性共价键的元素。一般来说，在各周期中，由左向右，元素成键的极性逐渐减小，这就是元素键型改变的周期性。

2.3.3　元素周期表与元素性质变化的周期性

1. 元素的金属性和非金属性

到目前为止，已经发现和合成的 112 种元素中，大多数是金属元素。凡是金属都不同程度地具有金属光泽、导电性、导热性和延展性，而非金属一般不具备这些性质。元素的金属性和非金属性，与原子的电子层结构、核电荷数和原子半径直接有关。原子最外电子层上电子数越少、原子的核电荷数越小、原子半径越大，原子核对外层电子的吸引力越弱，原子就越容易失去电子，元素的金属性就越强；反之，原子越容易得到电子，元素的非金属性就越强。在金属和非金属之间有一种中间状况，即有若干元素单质具有类金属或半金属的外貌，组成这些单质的元素在周期表中占有非常明显的位置。它们是在从铍与硼到钋与砹之间的一条斜线附近的一些元素。在这条斜线右上角的元素单质不再显示半金属的外貌，氧、氟、氯是最活泼的非金属，最左

下角的铯、钫、镭是最活泼的金属。

同一周期的元素，从左向右，元素的金属性逐渐减弱，经过斜对角线的半金属状态元素，元素的非金属性逐渐增强。其中副族元素的原子最外层电子数只有1～2个，故副族元素均为金属元素。从左向右，由于副族元素原子半径只是略有减小，故副族元素金属性强弱的变化也较小。

同一族元素，从上往下过渡，元素的金属性一般都是增强的，其中副族元素由于原子半径变化小，所以元素金属性强弱的变化不明显。

	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112						

La*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac*	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

图2.8 维尔纳长式周期表

2. 元素氧化数的周期性

元素的氧化数与原子的价层电子构型（或者说与价电子数）有关。

①主族元素的氧化数

在主族元素原子中，仅最外层的电子（即价电子）能参与成键，因此主族元素（氧、氟除外）的最高氧化数等于其原子的全部价电子数，还等于相应的族数。主族元素的氧化数随着原子核电荷数递增而递增，呈现周期性的变化。

②过渡元素的氧化数

从ⅢB～ⅦB族元素原子的价电子，包括最外层的 s 电子和次外层的 d 电子都能参与成键，因此元素的最高氧化数等于全部价电子数，亦等于族数。下面以第4周期的元素为例加以说明。

ⅢB～ⅦB族过渡元素的最高氧化数随着原子核电荷数递增而递增，呈现周期性变化。

ⅡB族元素的最高氧化数为+2，ⅠB族和第Ⅷ族元素的氧化数变化不很规律。

表2.3 主族元素的氧化数与价电子数的关系

族　数	ⅠA	ⅡA	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
价电子构型	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5
价电子总数	1	2	3	4	5	6	7
主要氧化数	+1	+2	+3 Tl还有+1	+4 +2 C有−4	+5 +3 N、P有−3 N还有+1、+2和+4	+6 +4 O只有−2	+7 +5 F只有−1

表 2.4　过渡元素的氧化数与价电子数的关系

族	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB
第四周期元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn
价层电子构型	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$
最高氧化数	+3	+4	+5	+6	+7

3. 氧化物水合物的酸碱性

氧化物水合物按其酸碱性可以分成三类：碱性氢氧化物、两性氧化物、含氧酸。这三类化合物在工农业生产和化学实验工作中都有很重要的作用。

碱性氢氧化物一般分为两类，一类是易溶碱，即碱金属元素的氢氧化物，通常在化学中提到的“强碱”往往是指这类可溶碱。另一类是难溶碱，例如碱土金属元素的氢氧化物仅部分溶于水，但仍是强碱或中强碱。其他金属的氢氧化物大都难溶于水，都是弱碱。形成碱性氢氧化物的元素的氧化数一般是+1、+2 或+3，例如碱金属元素、碱土金属元素、钪族元素和少数 d 区元素。氧化数是+4 的较少，如 Ce（Ⅳ）和 Th（Ⅳ）。

两性氢氧化物既能同酸反应生成盐，又能同碱反应生成盐，它们本身是难溶于水的化合物。在水溶液中存在着两性离解平衡，既能离解出 H^+ 离子，又能离解出 OH^- 离子。它们既有酸性又有碱性，但只能既是弱酸又是弱碱。两性氢氧化物大多是氧化数为+2、+3 和+4 的元素的氢氧化物，这些元素一般是周期表中金属与非金属交界线附近的那些元素。

酸性氧化物水合物的化学式往往写成含氧酸 H_xRO_y 的形式。含氧酸一般可以分成两类，即易溶于水的强酸或中强酸（如 $HClO_4$、H_2SO_4、HNO_3、H_3PO_4 等）和难溶的或易分解的弱酸（如 H_4SiO_4、H_3BO_3、H_2WO_4、H_2CO_3 等）。形成含氧酸的元素的氧化数往往是较高的，由+3 到+7，仅在次氯酸和次溴酸中成酸元素的氧化数是+1。成酸元素包括非金属元素和一些高氧化态的 d 区元素。

图 2.9　元素常见氧化物水合物酸碱性的分类

由图 2.9 可见，在短周期中，自左向右，先出现成碱元素，随后是两性元素，最后是成酸元素。在长周期中则多了一个重复，从左向右，依次是成碱元素—两性元素—成酸元素—成碱元素—两性元素—成酸元素，这样周而复始，表现出周期性。

图 2.9 所列元素的氧化物水合物的酸碱性的划分，主要是指各元素的常见氧化态的氧化物水合物。如果某一元素有可变氧化态时，高氧化态的氧化物水合物显较强的酸性，低氧化态的氧化物水合物显相对较强的碱性。

§2.4 现代各式元素周期表

随着科学的发展，化学元素周期律的内容不断被补充和改进，相应地表达这一自然规律的形式也多种多样。现在常用的化学元素周期表有以下几种。

2.4.1 短式周期表

短式周期表是以门捷列夫在1906年发表的化学元素周期表为基础的。短式周期表(图2.10)共分九个族，Ⅰ～Ⅶ族和一个第Ⅷ族、一个0族。在Ⅰ～Ⅶ族里，每族有两列，各分为主族和副族。把主、副族放在同一个格子里，虽然格式上比较紧凑，便于作主、副族之间的比较，但在主、副族性质上却表现明显的差异。从表现元素内部结构的联系和使用便利的角度来看，短式周期表不如长式周期表，可以说是已经陈旧过时了。它已经完成了自己的历史使命而让位给其他形式的周期表。

族 周期	Ⅰ A　B	Ⅱ A　B	Ⅲ B　A	Ⅳ B　A	Ⅴ B　A	Ⅵ B　A	Ⅶ B　A	Ⅷ	0
1	1 H 氢								2 He 氦
2	3 Li 锂	4 Be 铍	5 B 硼	6 C 碳	7 N 氮	8 O 氧	9 F 氟		10 Ne 氖
3	11 Na 钠	12 Mg 镁	13 Al 铝	14 Si 硅	15 P 磷	16 S 硫	17 Cl 氯		18 Ar 氩
4	19 K 钾 29 Cu 铜	20 Ca 钙 30 Zn 锌	21 Sc 钪 31 Ga 镓	22 Ti 钛 32 Ge 锗	23 V 钒 33 As 砷	24 Cr 铬 34 Se 硒	25 Mn 锰 35 Br 溴	26 Fe 铁　27 Co 钴　28 Ni 镍	36 Kr 氪
5	37 Rb 铷 47 Ag 银	38 Sr 锶 48 Cd 镉	39 Y 钇 49 In 铟	40 Zr 锆 50 Sn 锡	41 Nb 铌 51 Sb 锑	42 Mo 钼 52 Te 碲	43 Tc 锝 53 I 碘	44 Ru 钌　45 Rh 铑　46 Pd 钯	54 Xe 氙
6	55 Cs 铯 79 Au 金	56 Ba 钡 80 Hg 汞	57－71 La－Lu 镧系 81 Tl 铊	72 Hf 铪 82 Pb 铅	73 Ta 钽 83 Bi 铋	74 W 钨 84 Po 钋	75 Re 铼 85 At 砹	76 Os 锇　77 Ir 铱　78 Pt 铂	86 Rn 氡
7	87 Fr 钫	88 Ra 镭	89－103 锕系	104	105	106	107		

57－71 镧系元素	57 La 镧	58 Ce 铈	59 Pr 镨	60 Nd 钕	61 Pm 钷	62 Sm 钐	63 Eu 铕	64 Gd 钆	65 Tb 铽	66 Dy 镝	67 Ho 钬	68 Er 铒	69 Tm 铥	70 Yb 镱	71 Lu 镥
89－103 锕系元素	89 Ac 锕	90 Th 钍	91 Pa 镤	92 U 铀	93 Np 镎	94 Pu 钚	95 Am 镅	96 Cm 锔	97 Bk 锫	98 Cf 锎	99 Es 锿	100 Fm 镄	101 Md 钔	102 No 锘	103 Lw 铹

图2.10 短式元素周期表

2.4.2 塔式周期表

塔式周期表是以汤姆逊(1895年设计)和波尔(1922年设计)的形式为基础，因此称为汤姆逊-波尔式周期表(或波尔式周期表，或塔式周期表)。

在塔式周期表中，同族元素以直线连接，每一周期成一竖行(图2.11)。在单线框内，先是元素原子电子层的排布，最后电子进行次外层充填。在双线框内，先是元素原子电子层的排布，最后电子进行外数第三层充填。在这种形式的表中，较妥当地安排了氢的位置，它用虚线和碱族以及卤素相连。塔式周期表还能较好地预示周期系的未来面貌。但它也有缺点。在这种形式的表中，族和周期均不够明显，特别是对于特长周期或超长周期来说，阵势列得过于冗长，削

弱了各个族的内在联系，使用起来也不够方便。

1 H
2 He

3 Li
4 Be
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne

11 Na
12 Mg
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar

19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr

37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 Pd
47 Ag
48 Cd
49 In
50 Sn
51 Sb
52 Te
53 I
54 Xe

55 Cs
56 Ba
57 La
58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Pm
62 Sm
63 Eu
64 Gd
65 Tb
66 Dy
67 Ho
68 Er
69 Tm
70 Yb
71 Lu
72 Hf
73 Ta
74 W
75 Re
76 Os
77 Ir
78 Pt
79 Au
80 Hg
81 Tl
82 Pb
83 Bi
84 Po
85 At
86 Rn

87 Fr
88 Ra
89 Ac
90 Th
91 Pa
92 U
93 Np
94 Pu
95 Am
96 Cm
97 Bk
98 Cf
99 Es
100 Fm
101 Md
102 No
103 Lr
104
105

图 2.11　塔式元素周期表

2.4.3　环形或扇形周期表

为了把镧系元素和锕系元素放入周期表中，同时也为了使氢和氦在元素周期表中有个较好的位置，于是出现了环形、扇形、螺旋形等形式的元素周期表。这些形式的元素周期表可以看作是由长式元素周期表卷曲起来所形成的。图 2.12 所示为扇形元素周期表，图 2.13 为环形元素周期表。

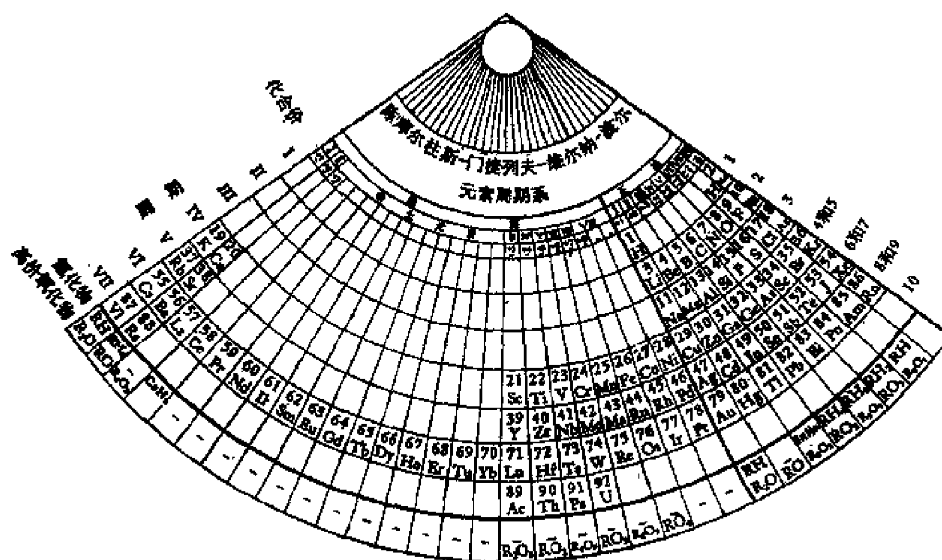


图 2.12　扇形元素周期表

图 2.13 环形元素周期表

2.4.4 长式周期表

长式周期表是瑞典化学家维尔纳在 1905 年提出的。他改变了门捷列夫创立的化学元素周期表的格式，创立了今天通用的长式周期表的格式（即在本书中所使用的长式周期表）。

	IA																	0
1	H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112						

La*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac*	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

图 2.14 维尔纳长式周期表

维尔纳长式周期表中，每一元素（镧系和锕系除外）只占周期表的一格，从而克服了短式周

期表中一格内放置两个元素的缺点。把内过渡元素系的镧系和锕系从整表中拉出来放在主表之外，这种把化学元素按群体分类的方法分得比较清楚，各元素族内部及族与族之间的联系也表现得紧凑，在目前使用起来仍然是最方便的。它是一种最有实用意义的周期表。

§2.5　未来的元素周期表

从1940年以来，人们制出了一个又一个的铀后元素。目前已经先后合成了由93号镎到112号的20种新元素。合成新元素的原子序数越大，原子核的寿命就越短，元素就越不稳定。例如，106号元素的α半衰期为0.9s，107号元素的α半衰期仅为2μs。因此人们关心的问题是：再往后合成原子序数更高的新元素有没有可能？元素周期表是不是已经到头了？

近几十年中发展起来的关于超重元素核稳定性的理论认为，当原子核中的质子和中子的数目达到某一“幻数”(即奇异的、有魔力的数字)时，这个核将是特别稳定的。在周期表中铀以前的元素的核中，具有2、8、20、28、50、82个质子或中子的核是特别稳定的。在这个区间，中子数126也是一个重要的幻数。例如表2.5中所列出的氦、氧、钙、铅的质子数和中子数都是幻数。这种具有双幻数的原子核，更具有特殊的稳定性。

从符合幻数的稳定结构出发，科学家们用计算机算出，下一个具有双幻数的原子核将是含有114个质子和184个中子的第114号元素，并且在114号元素附近会有一批寿命很长、稳定性较高的新元素。这些元素的质量数比现在已发现的110号(核素质量269)、111号(核素质量272)的元素要重得多，所以把这些未来的元素叫做超重元素。因为第114号元素在周期表中排在铅的位置下面，和铅是同一族元素，所以我们把114号元素叫做类铅-298。

表2.5　具有双幻数的核素

核素名称	符号	质子数	中子数	核素质量
氦-4	He	2	2	4
氧-6	O	8	8	16
钙-40	Ca	20	20	40
铅-208	Pb	82	126	208
类铅-298	EkPb	114	184	298
超铅-482	SpPb	164	318	482

如果用中子数做横坐标，质子数做纵坐标，把已知的112种元素的稳定同位素(约1 000多种)的中子数和质子数绘制成图，那么可以得到一张像地图那样的图画。整个坐标图好像是一望无际的大海，由坐标零点向东北方向伸展着一个狭长的半岛，已有的一千多种核素都分布在这个半岛上。核物理学家把这个半岛叫做β稳定半岛，因为在这个半岛上的核对于β-衰变来说都是稳定的。这个半岛又叫做幻岛，因为在岛上的稳定核都是符合幻数规律的。半岛以外的空白区域叫做不稳定海洋，如果有一个核素，它的质子数和中子数恰好定标在海样中，那么它一定是不稳定的，而且是不可能存在或快速衰变的。

如果把质子数为114、中子数为184的类铅-298及它附近的一批稳定性较高的新核素也标在图上，就在幻岛东北端隔海相望出现了一个小孤岛，给它起了个名字叫做超重岛。

事物的发展永远不会完结，人类的认识是无穷尽的。据科学家们的计算，在现在尚未发现的超重岛之外，还会有一个岛外之岛，即再下一个具有双幻数的超超重元素——质子数164、中子数318的第164号元素。因为它在周期表中排在类铅-298的位置下面，和铅、类铅是同一

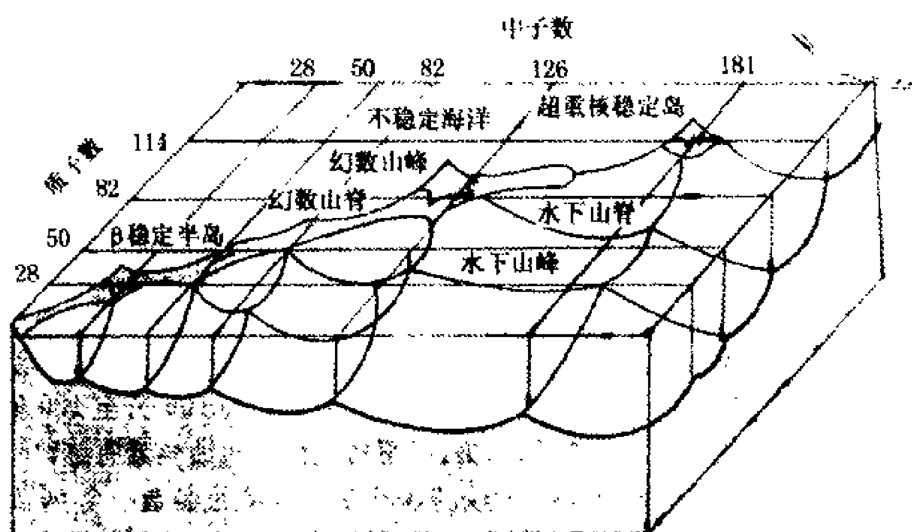


图 2.15 "稳定岛"示意图

族元素，所以我们把第 164 号元素叫做超铅-482 。在它周围也还会有一批稳定的核素，将来人们一旦征服了超重岛之后，将有可能向第二个超重岛进军。

据计算，114 号和 164 号元素衰变一半所需的时间将是以亿年计算的。如果这种计算准确，就有可能从自然界中找到它们。它们的性质与自然界中的最稳定的铅相类似，它们的核却蕴藏着巨大的核能。据估计，它们的能量将比现在的氢弹的能量还大千万倍，但却没有原子弹、氢弹那种对人类造成的雪崩式辐射的威胁。它们对人类的和平能源贡献将是无比巨大的。如果有朝一日人们真的找到了或合成了它们，那将会是多么激动人心啊！

怎样把这些未来的元素排进周期表中呢?从长式周期表以及原子核外电子的排布规律，可以推算出周期表中每一周期应该有的元素数目。

表 2.6 周期与相对应的核外电子排布的关系

周　　期	电子填充状态	电子数目	元素种类数目
1	1*s*	2	2
2	2*s*2*p*	8	8
3	3*s*3*p*	8	8
4	4*s*3*d*4*p*	18	18
5	5*s*4*d*5*p*	18	18
6	6*s*4*f*5*d*6*p*	32	32
7	7*s*5*f*6*d*7*p*	32	32
8	8*s*5*g*6*f*7*d*8*p*	50	50
9	9*s*6*g*7*f*8*d*9*p*	50	50

从表 2.6 可以看出：现在未完成的第 7 周期和第 6 周期一样，是一个 32 元素的特长周期，第 8、第 9 周期将是两个 50 元素的超长周期。根据以上推论，我们可以为元素未来周期的结构做出一番设计，得到包括第 8、9 周期直到第 218 号元素的化学元素周期系的远景图(图 2.16)。

从这张未来的元素周期表可以看出，到 118 号元素将填满第 7 周期。从 119 号元素将进入第 8 周期，第 8、9 周期的结构是按照第 6、7 周期的排布外推出来的。在第 8、9 周期里，除了有

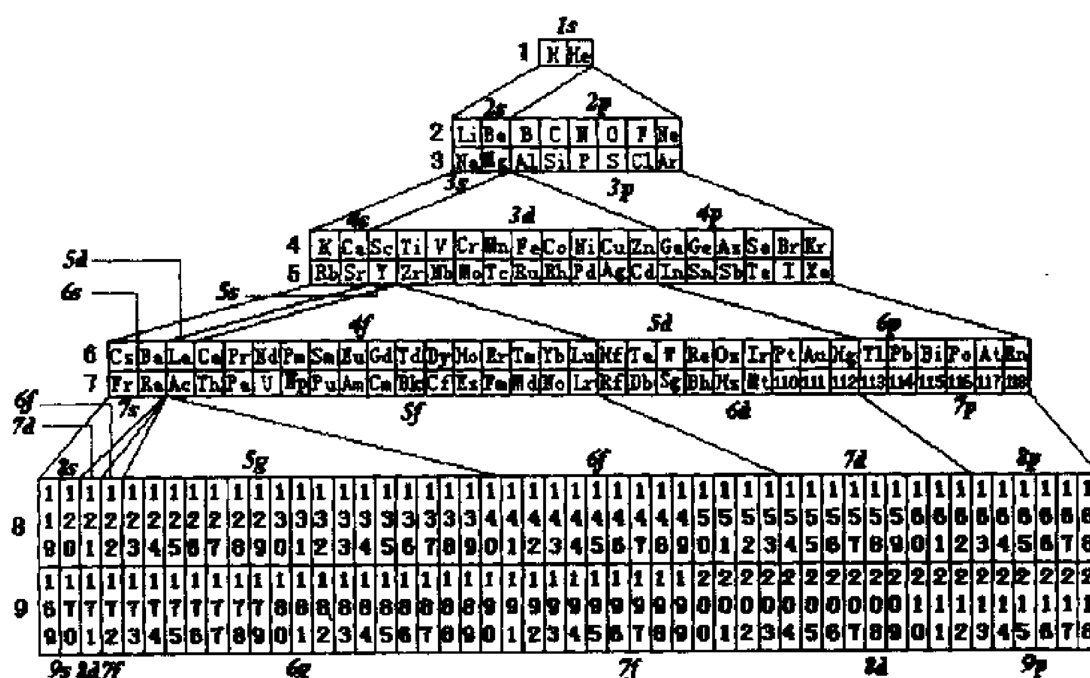


图 2.16 元素周期系的远景图

f 内过渡系元素外，又各增加了 $5g$ 和 $6g$ 内过渡系元素。因此，在第 8 周期里除了有 14 个 $6f$ 内过渡系元素外，还有 18 个 $5g$ 内过渡系元素，它们应该排在 121 号元素的后面，和 121 号元素一起共 33 个元素，叫做第一超锕系元素。在第 9 周期里，117～203 号诸元素叫做第二超锕系元素。在维尔纳长周期表中，这两个超锕系都属于ⅢB族元素，位于锕系元素的下面，各占据在第 121 号和第 171 号的位置上。

任何理论的预见都需要经受实践的考验，以检验其真伪。以上对未来元素周期表的预测是否正确，还需要经受实践的考验。周期系理论又进入了一个通过科学实践（合成更多的超重元素并研究它们的结构和性质）继续证实理论预见的新的历史时期，辩证唯物主义将指引我们向着现在还不认识的遥远物质世界前进！

§2.6 元素周期系的七个周期

2.6.1 第 1 周期

第 1 周期仅包含原子序数为 1 和 2 的两种元素，它们是 H 与 He，是一个特短周期。电子填充到第一电子层上，第一电子层只有一个 1s 轨道，1s 轨道最多能容纳 2 个电子，所以第 1 周期只有 H 和 He 两种元素。

2.6.2 第 2 周期

第 2 周期从第 3 号元素 Li 到第 10 号元素 Ne 共 8 种元素，它们是 Li、Be、B、C、N、O、F、Ne，是一个只包含主族元素的短周期。电子开始填充到第二电子层中，第二电子层共有 4 个原子轨道，最多能容纳 8 个电子，所以第 2 周期从 Li 到 Ne 共 8 种元素，电子依次填充到 2s 和 2p

轨道上，由 $2s^1$ 开始到 $2p^6$ 结束。

自左向右，随着外层电子的依次增加，元素的金属性逐渐减弱而非金属性逐渐增强。例如3号元素Li是金属元素，而9号元素F是最活泼的非金属元素。

2.6.3 第3周期

第3周期从第11号元素Na到第18号元素Ar共8种元素，它们是Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、Ar。与第2周期一样，这是一个只包含主族元素的短周期。电子填充的次序与第2周期一样，由 $3s^1$ 开始到 $3p^6$ 结束。但第三电子层共有9个原子轨道，最多能容纳18个电子，因此第三电子层未填满，$3d$ 轨道空着，未填人电子。

自左向右，随着外层电子的依次增加，元素的金属性逐渐减弱而非金属性逐渐增强。例如11号元素Na是活泼的金属元素，而17号元素Cl是活泼的非金属元素。

2.6.4 第4周期

第4周期从第19号元素K到第36号元素Kr共18种元素，它们是K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br和Kr，是个既包含主族元素又包含有副族元素的长周期。

根据鲍林的原子轨道近似能级图可知，第4周期元素电子填充的次序是 $4s$—$3d$—$4p$，K和Ca的最后一个电子填充到 $4s$ 轨道上。从21号元素Sc开始，它的最后一个电子填充到 $3d$ 轨道上而不是 $4p$ 轨道上，直到30号元素Zn，共10种元素将 $3d$ 轨道填满。这10种元素是第4周期的副族元素，也叫过渡元素或第一过渡元素。从Ga到Kr，新增电子依次填充到 $4p$ 轨道上，从 $4p^1$ 开始到 $4p^6$ 结束。

过渡元素中大部分元素的金属单质具有高熔点和高硬度的特点，是近代高能科学技术中的重要结构材料。从30号元素Zn到33号元素As(即从ⅡB族到ⅤA族元素)，其单质熔点都很低，是构成低熔合金的元素。自左向右，随着外层电子依次增加，主族元素的金属性逐渐减弱而非金属性逐渐增强。由于过渡元素(副族)的电子是填充到次外层的 $3d$ 轨道上，因此过渡元素的金属性强弱的变化不大，它们的单质都是金属。

35号元素Br是液态的非金属元素。

2.6.5 第5周期

第5周期与第4周期类似，从第37号元素Rb开始到第54号元素Xe结束，共18种元素。它们是Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Su、Sb、Te、I和Xe，是个既包含主族元素又包含有副族元素的长周期。

第5周期元素电子填充的次序是 $5s$—$4d$—$5p$，Rb和Sr的最后一个电子填充到5s轨道上。从第39号元素Y到48号元素Cd，最后一个电子填充到 $4d$ 轨道上，这10种元素是第5周期的副族元素，也叫过渡元素或第二过渡元素。从In到Xe，新增加的电子依次填充到 $5p$ 轨道，从 $5p^1$ 开始到 $5p^6$ 结束。

过渡元素中大部分元素的金属单质具有高熔点和高硬度的特点，是近代高能科学技术中的重要结构材料。从48号元素Cd到51号元素Sb(即从ⅠB族到ⅤA族)，其单质熔点都很低，是构成低熔合金的元素。

自左向右，随着外层电子依次增加，主族元素的金属性逐渐减弱而非金属性逐渐增强。由

于第二过渡元素的电子是填充到次外层的 $4d$ 轨道上的，因此第二过渡元素的金属性强弱的变化不大，它们的单质都是金属。

43 号元素 Tc 是放射性元素。

2.6.6 第 6 周期

第 6 周期从第 55 号元素 Cs 到第 86 号元素 Rn，是一个包含 32 种元素的特长周期。这 32 种元素是 Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Po、At 和 Rn。

第 6 周期元素电子填充的次序是 $6s$—$4f$—$5d$—$6p$，Cs 和 Ba 的最后一个电子填充到 $6s$ 轨道上。从 57 号元素 La 到第 80 号元素 Hg 为过渡元素，它们的新增电子依次填充到 $5d$ 轨道上。但其中从第 58 号元素 Ce 到第 71 号元素 Lu，它们的新增电子基本填充到 $4f$ 轨道上。这 14 种元素与 La 在一起共同占据周期表中第 57 号 La 的位置，统称它们为镧系元素。为了表现周期表的完整性，在长式周期表中把镧系元素另列成一排，放在周期表外的下方。第 57 号元素 La 和从第 72 号元素 Hf 到第 80 号元素 Hg 一起共 10 种元素称为第三过渡元素。从 81 号元素 Tl 到 86 号元素 Rn，新增电子依次填充到 $6p$ 轨道上，从 $6p^1$ 开始到 $6p^6$ 结束。

过渡元素中大部分元素的金属单质具有高熔点和高硬度的特点，例如 W 的熔点最高，达 3380℃，是所有金属中最难熔化的。这些金属元素是近代高能科学技术中的重要结构材料。从 80 号元素 Hg 到 83 号元素 Bi(即从 ⅡB 族到 ⅤA 族)，其单质熔点都很低，例如 Hg 是唯一的液态金属，是构成低熔合金的元素。

自左向右，随着外层电子的依次增加，主族元素的金属性逐渐减弱而非金属性逐渐增强。由于第三过渡元素的电子是填充到次外层的 $5d$ 轨道上的，因此第三过渡元素的金属性强弱的变化不大，它们的单质都是金属。由于镧系元素的电子是填充到外数第三层的 $4f$ 轨道上的，所以镧系元素在性质上都十分相似，并在矿物中共生，难以分离。

84 号元素 Po、85 号元素 At 和 86 号元素 Rn 是放射性元素。

2.6.7 第 7 周期

第 7 周期是一个尚未完成的周期，目前从第 87 号元素 Fr 到第 112 号元素共 26 种。这 26 种元素是 Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No、Lr、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、110、111 和 112。

第 7 周期元素电子填充的次序是 $7s$—$5f$—$6d$—$7p$，Fr 和 Ra 的最后一个电子填充到 $7s$ 轨道上。从第 90 号元素 Th 到第 103 号元素 Lr，它们的新增电子基本填充到 $5f$ 轨道上，这 14 种元素与 Ac 在一起共同占据周期表中第 89 号 Ac 的位置，统称它们为锕系元素。为了表现周期表的完整性，在长式周期表中把锕系元素另列成一排，与镧系元素并排放在周期表外的下方。从 104 号元素 Rf 开始，新增电子开始填充 $6d$ 轨道。

第3章 0族元素(稀有气体)

§3.1 0族元素(稀有气体)通性

第0族包括氦、氖、氩、氪、氙和氡六种元素,统称为稀有气体。

稀有气体原子的外层电子都是由充满的 ns 和 np 轨道组成的。因此,除氦最外层只有2个电子外,其余都具有稳定的8电子构型。

稀有气体的电子亲合势都接近于零,与其他元素比较,它们都有很高的电离能。因此,稀有气体原子在一般条件下不易得到或失去电子而形成化学键。

稀有气体是单原子分子,原子之间仅存在着微弱的范德华力,因此它们的熔点、沸点以及临界温度都很低,它们的蒸发热和在水中的溶解度也都很小,随着原子序数的增加而逐渐升高。

表3.1 稀有气体的基本性质

性质 \ 名称	氦	氖	氩	氪	氙	氡
元素符号	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
原子序数	2	10	18	36	54	86
相对原子质量	4.003	20.18	39.95	83.80	131.3	222.0
价电子层结构	$1s^2$	$2s^2p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
原子半径(pm)	93	112	154	169	190	220
第一电离势(kJ·mol^{-1})	2 372	2 081	1 521	1 351	1 170	1 037
蒸发热(kJ·mol^{-1})	0.09	1.8	6.3	9.7	13.7	18.0
熔点(K)	0.95	24.48	83.95	116.55	161.15	202.15
沸点(K)	4.25	27.25	87.45	120.25	166.05	208.15
临界温度(K)	5.25	44.45	153.15	210.65	289.75	377.65
临界压强(Pa)	2.29×10^5	27.25×10^5	48.94×10^5	55.01×10^5	58.36×10^5	63.23×10^5
在水中的溶解度(cm^3·dm^{-3})	8.8	10.4	33.6	62.6	123	222
在大气中的丰度(体积)	5.2×10^{-6}	1.8×10^{-5}	9×10^{-3}	1.1×10^{-5}	8.7×10^{-8}	—

3.1.1 稀有气体发现简史

周期表中零族元素有氦、氖、氩、氪、氙和氡一共六种,它们都是气体。

六种稀有气体元素是在1894年～1900年间陆续被发现的。发现稀有气体的主要功绩应

归于英国化学家莱姆赛(Ramsay W.,1852～1916)。下面我们按元素发现的先后顺序,分别简介这六种元素的发现经过。

1. 氩 Ar

早在1785年,英国著名科学家卡文迪什(Cavendish H.,1731～1810)在研究空气组成时,就发现了一个奇怪的现象。当时人们已经知道空气中含有氮、氧、二氧化碳等,卡文迪什把空气中的这些成分除尽后,发现还残留少量气体。这个现象当时并没有引起化学家们应有的重视。谁也没有想到,就在这少量气体里竟藏着一个化学元素家族。

100多年后,英国物理学家瑞利(Rayleigh J. W. S.,1842～1919)在研究氮气时发现,从氮的化合物中分离出来的氮气每升重1.2508g,而从空气中分离出来的氮气在相同情况下每升重1.2572g,这0.0064g的微小差别引起了瑞利的注意。他与化学家莱姆赛合作,把空气中的氮气和氧气除去,用光谱分析鉴定剩余气体,终于在1894年发现了氩。由于氩和许多试剂都不发生反应,极不活泼,故被命名为Argon(希腊文是"懒惰"之意。中译名为氩,元素符号为Ar)。

2. 氦 He

早在1868年,法国天文学家简森(Janssen P. J. C.,1824～1907)在观察日全蚀时,就曾在太阳光谱中观察到一条黄线D_3,这和早已知道的钠光谱的D_1和D_2两条线不相同。同时,英国天文学家洛克耶尔(Lockyer J. N.,1836～1920)也观测到这条黄线D_3。当时天文学家认为,这条线只有太阳才有,并且还认为是一种金属元素。所以洛克耶尔把这个元素取名为Helium(这是由两个字拼起来的,helio希腊文是太阳神的意思,后缀-ium是指金属元素而言。中译名为氦)。

1895年,莱姆赛和另一位英国化学家特拉弗斯(Travers M. W.,1872～1961)合作,在用硫酸处理沥青铀矿时,产生一种不活泼的气体,用光谱鉴定为氦,并证实了氦元素也是一种稀有气体。这种元素地球上也有,并且是非金属元素。

3. 氪 Kr、氖 Ne、氙 Xe

由于氦和氩的性质非常相近,而且它们与周期系中已被发现的其他元素在性质上有很大差异,因此莱姆赛根据周期系的规律性,推测氦和氩可能是另一族元素,并且在它们之间一定有一个与其性质相近的家族。果然,1898年5月30日,莱姆赛和特拉弗斯在大量液态空气蒸发后的残余物中,用光谱分析首先发现了比氩重的氪,他们把它命名为Krypton(即"隐藏"之意。它隐藏于空气中多年才被发现)。

1898年6月,莱姆赛和特拉弗斯在蒸发液态氩时收集了最先逸出的气体,用光谱分析发现了比氩轻的氖。他们把它命名为Neon(Neon源自希腊词neos,意为"新的",即从空气中发现的新气体。中译名为氖,也就是现在霓虹灯里的气体)。

1898年7月12日,莱姆赛和特拉弗斯在分馏液态空气、制得了氪和氖后,又把氪反复地分次萃取,从其中又分出一种质量比氪更重的新气体,他们把它命名为Xenon(源自希腊文Xenos,意为"陌生的",即为人们所生疏的气体。中译名为氙。它在空气中的含量极少,仅占总体积的一亿分之八)。

4. 氡 Rn

氡是一种具有天然放射性的稀有气体,它是镭、钍和锕等放射性元素蜕变过程中的产物,因此,只有这些元素发现后才有可能发现氡。

1899年，英国物理学家欧文斯(Owens R. B.，1842～1936)和卢瑟福(Rutherford E.，1871～1937)在研究钍的放射性时发现钍射气，即氡-220。1900年，德国人道恩(Dorn F. E.)在研究镭的放射性时发现镭射气，即氡-222。1902年，德国人吉赛尔(Giesel F. O.，1852～1927)在锕的化合物中发现锕射气，即氡-219。直到1908年，莱姆赛确定镭射气是一种新元素，和已发现的其他稀有气体一样，是一种化学惰性的稀有气体元素。其他两种射气，是它的同位素。在1923年国际化学会议上命名这种新元素为Radon，中文音译成氡，元素符号为Rn。

至此，氦、氖、氩、氪、氙、氡六种稀有气体作为一个家族全被发现了。它们占据了元素周期表零族的位置。这个位置相当特殊，在它前面是电负性最强的非金属元素，在它后面是电负性最小的金属活泼性最强的金属元素。由于这六种气体元素的化学惰性，因此很久以来它们被称为“惰性气体元素”。

人类的认识是永无止境的，经过实践的检验，理论的相对真理性会得到发展和完善。1962年，在加拿大工作的英国青年化学家巴特列特(Bartlett N.，1932～)首先合成出第一个惰性气体的化合物——六氟合铂酸氙 $Xe[PtF_6]$，动摇了长期禁锢人们思想的“惰性气体惰性”的形而上学的观念。“惰性气体”也随之改名为“稀有气体”。

3.1.2 稀有气体的性质和用途

1. 稀有气体的性质

稀有气体的化学性质是由它的原子结构所决定的。

除氦以外，稀有气体原子的最外电子层都是由充满的 *ns* 和 *np* 轨道组成的，它们都具有稳定的8电子构型。稀有气体的电子亲合势都接近于零，与其他元素相比较，它们都有很高的电离势。因此，稀有气体原子在一般条件下不容易得到或失去电子而形成化学键，表现出化学性质很不活泼，不仅很难与其他元素化合，而且自身也是以单原子分子的形式存在，原子之间仅存在着微弱的范德华力(主要是色散力)。

稀有气体的熔点、沸点都很低，氦的沸点是所有单质中最低的。它们的蒸发热和在水中的溶解度都很小，这些性质随着原子序数的增加而逐渐升高。

稀有气体的原子半径都很大，在族中自上而下递增。应该注意的是，这些半径都是未成键的半径，应该仅把它们与其他元素的范德华半径进行对比，不能与共价或成键半径进行对比。

氦是所有气体中最难液化的。温度在2.2K以上的液氦是一种正常液态，具有一般液体的通性。温度在2.2K以下的液氦则是一种超流体，具有许多反常的性质，例如具有超导性、低粘滞性等。它的粘度变得为氢气粘度的百分之一，并且这种液氦能沿着容器的内壁向上流动，再沿着容器的外壁往下慢慢流下来。这种现象对于研究和验证量子理论很有意义。

2. 稀有气体的用途

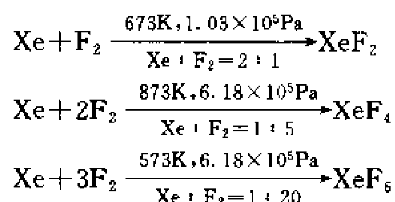
稀有气体广泛应用于光学、冶金和医学等领域中。例如：氦氖激光器、氩离子激光器等在国防和科研上有着广泛的用途。氖在放电管内放射出美丽的红光，加入一些汞蒸气后又发射出蓝光，所以，氖被广泛用来制造霓虹灯。氙在电场的激发下能放出强烈的白光，高压长弧氙灯有“人造小太阳”之称，主要用于电影摄影、舞台照明等。在冶金工业中，氩和氦的最大用途是为熔焊不锈钢等提供惰性气氛。氪、氙和氡还能用于医疗上，氙灯能放出紫外线，氪、氙的同位素还被用来测量脑血流量等。氦还被用来代替氢充填气象气球和飞船，由于它不燃烧，因此比氢安全得多。由于氦的沸点低，因此还被用于超低温技术中。

§3.2 氙的化学

3.2.1 氟化氙

1. 氟化氙的合成

氟化氙是由元素直接反应而得到的。把氙和氟放在一只密闭的镍反应器中加热，氙就与氟直接发生反应，产物决定于氟的存在量。



$$Xe + F_2 \xrightarrow[Xe:F_2=2:1]{673K,1.03\times10^5Pa} XeF_2$$

$$Xe + 2F_2 \xrightarrow[Xe:F_2=1:5]{873K,6.18\times10^5Pa} XeF_4$$

$$Xe + 3F_2 \xrightarrow[Xe:F_2=1:20]{573K,6.18\times10^5Pa} XeF_6$$

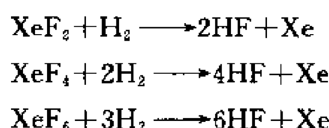
在 523K 时，上述三个反应的平衡常数分别为：8.79×10^4、1.07×10^8、1.01×10^6。

2. 氟化氙的性质

二氟化氙、四氟化氙和六氟化氙都是无色晶体，它们在室温下能够升华，在镍或蒙铜容器中可以无限期地贮存。氟化氙的化学性质表现在以下几个方面：

①氟化氙都是强氧化剂，它们能将许多物质氧化。其氧化能力按 XeF_2、XeF_4、XeF_6 的顺序递增。

例如，它们能定量地与氢反应：

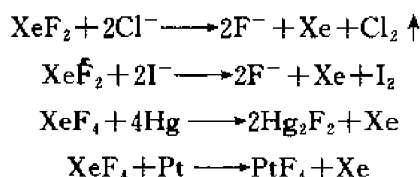


$$XeF_2 + H_2 \longrightarrow 2HF + Xe$$

$$XeF_4 + 2H_2 \longrightarrow 4HF + Xe$$

$$XeF_6 + 3H_2 \longrightarrow 6HF + Xe$$

它们还能把 Cl^- 氧化成 Cl_2，把 I^- 氧化成单质碘，把 Ce(Ⅲ)氧化成 Ce(Ⅳ)，把 Co(Ⅱ)氧化成 Co(Ⅲ)，把 Hg 氧化成 Hg_2^{2+}，把 Pt 氧化成 Pt(Ⅳ)等：



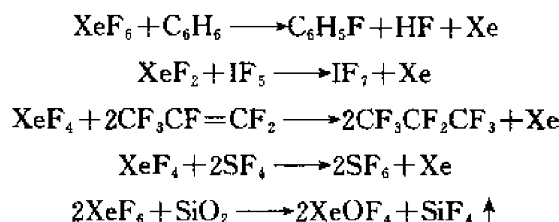
$$XeF_2 + 2Cl^- \longrightarrow 2F^- + Xe + Cl_2\uparrow$$

$$XeF_2 + 2I^- \longrightarrow 2F^- + Xe + I_2$$

$$XeF_4 + 4Hg \longrightarrow 2Hg_2F_2 + Xe$$

$$XeF_4 + Pt \longrightarrow PtF_4 + Xe$$

②氟化氙都是优良而且温和的氟化剂，它们能将许多化合物氟化。它们的氟化性按 XeF_2、XeF_4、XeF_6 的顺序递增。例如：



$$XeF_6 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5F + HF + Xe$$

$$XeF_2 + IF_5 \longrightarrow IF_7 + Xe$$

$$XeF_4 + 2CF_3CF{=}CF_2 \longrightarrow 2CF_3CF_2CF_3 + Xe$$

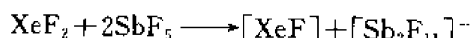
$$XeF_4 + 2SF_4 \longrightarrow 2SF_6 + Xe$$

$$2XeF_6 + SiO_2 \longrightarrow 2XeOF_4 + SiF_4\uparrow$$

最后一个反应说明盛氟化氙的容器不能用玻璃或石英制品，要用镍制容器。

③氟化氙能与共价的氟化物生成配合物。它们生成配合物的能力顺序是 $XeF_6 > XeF_2 \gg XeF_4$。例如 XeF_2 能与 PF_5、AsF_5、SbF_5 和过渡金属氟化物 NbF_5、TaF_5、RuF_5、OsF_5、RbF_5、IrF_5

及 PtF_5 生成配合物：



$$XeF_2+2SbF_5 \longrightarrow [XeF]^+[Sb_2F_{11}]^-$$

在 $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ 配合物中，两种 Xe—F 键距离有很大的差异(184pm 和 235pm)，这表明该配合物的化学式应该表示为$[XeF]^+[Sb_2F_{11}]^-$。一个 F 原子在 Xe 和 Sb 之间生成了一个氟桥键。

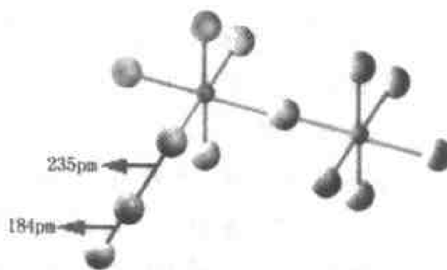
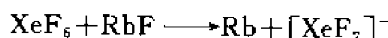


图 3.1 $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ 的结构

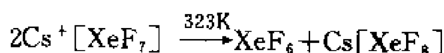
XeF_4 仅同 PF_5、AsF_5 和 SbF_5 生成少数配合物。

XeF_6 可以起氟给予体的作用而生成配合物，例如：$XeF_6 \cdot BF_3$、$XeF_6 \cdot GeF_4$、$XeF_6 \cdot 2GeF_4$、$XeF_6 \cdot 4SnF_4$、$XeF_6 \cdot AsF_5$、$XeF_6 \cdot SbF_5$。XeF_6 还可以起氟接受体的作用，与 RbF 和 CsF 作用：



$$XeF_6+RbF \longrightarrow Rb^+[XeF_7]^-$$

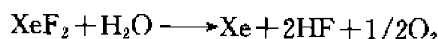
加热时，$[XeF_7]^-$ 离子分解：



$$2Cs^+[XeF_7]^- \xrightarrow{323K} XeF_6+Cs[XeF_8]$$

④氟化氙都能与水反应，但对水的反应活性是不同的。

(a)XeF_2 溶于水，在稀酸溶液中缓慢地水解，在碱性溶液中会迅速水解生成氙：



$$XeF_2+H_2O \longrightarrow Xe+2HF+1/2O_2$$

(b)XeF_4 遇水会猛烈地水解并发生歧化反应：



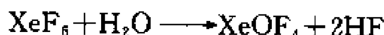
$$6XeF_4+12H_2O \longrightarrow 2XeO_3+4Xe+24HF+3O_2\uparrow$$

(c)XeF_6 也能猛烈与水反应，低温时水解比较平稳。XeF_6 完全水解时生成 XeO_3：



$$XeF_6+3H_2O \longrightarrow XeO_3+6HF$$

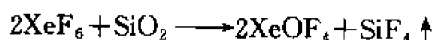
XeF_6 不完全水解时生成一种无色的液体氟氧化氙 $XeOF_4$：



$$XeF_6+H_2O \longrightarrow XeOF_4+2HF$$

⑤氟化氙还可发生其他反应。

(a)XeF_6 与二氧化硅或玻璃反应，都能生成无色液体氟氧化氙：



$$2XeF_6+SiO_2 \longrightarrow 2XeOF_4+SiF_4\uparrow$$

(b)XeF_6 也能与 XeO_3 反应生成氟氧化氙：



$$2XeF_6+XeO_3 \longrightarrow 3XeOF_4$$

3. 氟化氙的结构

自从合成出稀有气体化合物以后，这些化合物的结构问题就引起人们极大的兴趣，但目前还存在着不同的理论解释和一些矛盾，因此稀有气体化合物的结构还未完全解决。我们仅根据杂化轨道理论对氟化氙的结构做一简单介绍。

稀有气体各原子的价电子层都已充满了 8 个电子，例如 Xe 的价电子层结构是 $5s^25p^6$，因此它们不易得失电子，也不易形成共价键。但使 $5p$ 轨道中的电子激发到较高的 $5d$ 轨道上去，从而出现单电子，这些单电子便可以同其他原子形成共价键。

①XeF_2 的结构

在 XeF_2 中，Xe 由 $5p$ 轨道向 $5d$ 轨道激发 1 个电子后，采取 sp^3d 杂化轨道与两个 F 原子形成化学键，同时还保留有三对孤电子对。sp^3d 杂化轨道为三角双锥形，三对孤电子对指向等

边三角形的三个顶角，F—Xe—F 键则垂直于三角形平面。XeF_2 的分子构型为直线形。

②XeF_4 的结构

在 XeF_4 中，Xe 由 $5p$ 轨道向 $5d$ 轨道激发 2 个电子后，采取 sp^3d^2 杂化轨道与 4 个 F 原子形成化学键，同时还保留有两对孤电子对。sp^3d^2 杂化轨道为正八面体形，4 个 F 原子与 Xe 同在一个平面上，两对孤电子对则垂直于这个平面。XeF_4 的分子构型为平面正方形。

③XeF_6 的结构

在 XeF_6 中，Xe 由 $5p$ 轨道向 $5d$ 轨道激发 3 个电子后，采取 sp^3d^3 杂化轨道与 6 个 F 原子形成化学键，同时还保留有 1 对孤电子对。sp^3d^3 杂化轨道为变形八面体，6 个 F 原子位于八面体的六个顶点，而这 1 对孤电子对则伸向一个棱边的中点或一个面的中心。XeF_6 的分子构型为变形八面体。

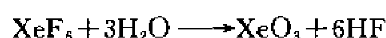
3.2.2 三氧化氙与氙酸盐

1. 三氧化氙

三氧化氙是一种无色、易潮解、易爆炸的晶状固体，分子构型为三角锥形。其中 Xe 的氧化数为+6。氟化氙水解可以得到 XeO_3，XeO_3 在水溶液中还比较稳定。



$$6XeF_4 + 12H_2O \longrightarrow 2XeO_3 + 4Xe + 24HF + 3O_2\uparrow$$



$$XeF_6 + 3H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6HF$$

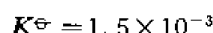
三氧化氙水溶液浓度最高可达 $4mol/dm^3$，这种溶液不导电，表明 XeO_3 在水中以分子状态存在。XeO_3 的水溶液呈酸性，具有很强的氧化性，能把盐酸氧化成 Cl_2，把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，把 Br^- 氧化成 BrO_3^-，把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^-，它还可以把有机物氧化成 CO_2，把 NH_3 氧化成 N_2。

2. 氙酸盐

氙酸盐的化学通式为 $MHXeO_4$（M 为 Na、K、Rb、Cs），其中 Xe 的氧化数为+6。氙酸盐是一种固体粉末，比 XeO_3 稳定，但受到机械振动即爆炸。氙酸盐是由 XeO_3 溶液与碱金属氢氧化物严格按 1∶1 的量混合，经冷冻和干燥制备的：



$$XeO_3 + MOH \longrightarrow MHXeO_4$$



$$K^\ominus = 1.5\times10^{-3}$$

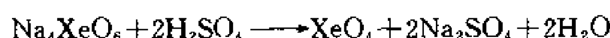
3.2.3 四氧化氙与高氙酸盐

1. 四氧化氙

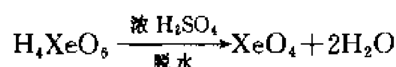
四氧化氙是一种热稳定性极差的易爆炸的无色液体。分子构型为四面体形。其中 Xe 的氧化数为+8。

低温下的 XeO_4 为黄色固体，也极不稳定，甚至在 233K（−40℃）也会发生爆炸。XeO_4 的氧化性比 XeO_3 更强。

高氙酸钠盐与浓硫酸反应，或高氙酸 H_4XeO_6 被浓硫酸脱水，均可以得到气态的 XeO_4：



$$Na_4XeO_6 + 2H_2SO_4 \longrightarrow XeO_4 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$



$$H_4XeO_6 \xrightarrow[\text{脱水}]{\text{浓 } H_2SO_4} XeO_4 + 2H_2O$$

2. 高氙酸盐

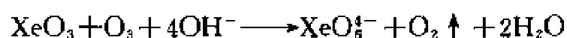
高氙酸盐的化学通式为 M_4XeO_6(M 为 Na、K、Rb、Cs)，碱金属、碱土金属和许多重金属、稀土金属均可以生成高氙酸盐。高氙酸盐是由氙酸盐在碱性介质中发生歧化反应，成在 XeO_3 水溶液中加入碱，或在 XeO_3 水溶液中通入 O_3，并用碱中和而制备的：



$$2MHXeO_4+2MOH \longrightarrow M_4XeO_6+Xe+O_2\uparrow+2H_2O$$



$$2XeO_3+2Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba_2XeO_6+Xe+O_2\uparrow+2H_2O$$



$$XeO_3+O_3+4OH^- \longrightarrow XeO_6^{4-}+O_2\uparrow+2H_2O$$

高氙酸根离子为八面体构型，其中 Xe 的氧化数为 +8，大多数固体高氙酸盐稳定，是一种既强力又快速的氧化剂。例如 Na_4XeO_6 可以定量地氧化各种物质。

第4章　IA族元素

§4.1　氢

4.1.1　氢的发现简史

氢的存在，早在16世纪就有人注意到了。曾经接触过氢气的也不只一人，但因当时人们把接触到的各种气体都笼统地称作“空气”，因此，氢气并没有引起人们的注意。直到1766年，英国的物理学家和化学家卡文迪什(Cavendish H.，1731～1810)用六种相似的反应制出了氢气，这些反应包括锌、铁、锡分别与盐酸或稀硫酸反应。同年，他在一篇名为“人造空气的实验”的研究报告中谈到此种气体与其他气体性质不同，但由于他是燃素学说的虔诚信徒，而不认为这是一种新的气体。他认为这是金属中含有的燃素在金属溶于酸后放出，形成了这种“可燃空气”。事实上，杰出的化学家拉瓦锡(Lavoisier A. L.，1743～1794)于1785年首次明确地指出：水是氢和氧的化合物，氢是一种元素。他将“可燃空气”命名为“Hydrogen”。这里的“Hydro”是希腊文中的“水”，“gene”是“源”，“Hydrogen”就是“水之源”的意思。它的元素符号为H。中文的“氢”字是采用“轻”的偏旁，把它放进“气”里面，表示“轻气”。

4.1.2　原子氢

1. 氢在周期表中的位置

氢是周期表中的第一个元素，它在所有元素中具有最简单的原子结构。它由一个带+1电荷的核和一个轨道电子组成。

碱金属也都具有一个外层轨道电子，但它们在反应中很容易失去这个电子而生成正离子；与此相反，氢不容易失去这个电子，而是使这个电子配对生成一个共价键。

卤素像氢一样，比稀有气体结构缺少一个电子。在许多反应中，卤素容易获得一个电子而生成负离子；但氢只有在同高电负性的金属反应时才会获得电子而生成负离子。

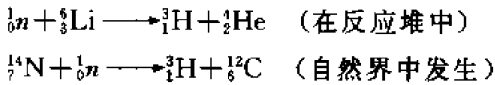
氢的这些独特性质是由氢的独特的原子结构、氢原子特别小的半径和低的电负性决定的。因为它的性质与碱金属和卤素的性质都不相同，因而使得很难把它放在周期表中的一个合适位置上。在本书中，按原子序数把氢放在第IA族元素的位置上。

2. 氢的同位素

同一种元素的原子具有不同的质量数，这些原子就叫同位素。质量数产生差异的原因是原子核中含有不同的中子。

氢有三种同位素：${}^{1}_{1}H$(氕，符号H)、${}^{2}_{1}H$(氘，符号D)和${}^{3}_{1}H$(氚，符号T)。在它们的核中分别含有0、1和2个中子，它们的质量数分别为1、2、3。自然界中普通氢内H同位素的丰度最大，H原子的质量分数为99.98%，D为0.016%，T的存在量仅为H的10^{-17}。它是在核蜕变过程

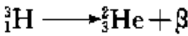
中产生的，例如：



$_{0}^{1}n+_{3}^{6}Li \longrightarrow _{1}^{3}H+_{2}^{4}He$ （在反应堆中）

$_{7}^{14}N+_{0}^{1}n \longrightarrow _{1}^{3}H+_{6}^{12}C$ （自然界中发生）

$_{1}^{3}H$ 是一种不稳定的放射性同位素，它的半衰期为12.4年。



$_{1}^{3}H \longrightarrow _{2}^{3}He+\beta$

因此普通氢的性质基本上是氕同位素的性质。

由于氢的这三种同位素具有相同的电子层结构，核外均有一个电子，所以它们的化学性质基本相同。但由于它们的质量相差较大，因而导致它们的单质和化合物在物理性质上的差异。

氘的重要性在于它与原子反应堆中的重水 D_2O 有关，并广泛应用于反应机理的研究和光谱分析。氚的重要性在于与核聚变反应有关，氚也可作示踪原子。

氘及氘的化合物是用电解的方法来分离的。对水进行电解，释放H的速度比释放D的速度快6倍，因此残液中D的含量增加了，反复电解可得到富集了 D_2O 的水或纯 D_2O。D_2O（氧化氘）能够发生普通水的一切反应。由于 D_2O 比普通的 H_2O 重，所以 D_2O 亦称为重水。

表 4.1 氢和氘的物理性质

物理常数	H_2 氢	D_2 氘
熔点(K)	14	18
沸点(K)	20	23
融化热(kJ·mol⁻¹)	117	219
蒸发热(kJ·mol⁻¹)	904	122.7
升华热(kJ·mol⁻¹)(14K)	1029	1427
蒸气压(mmHg) 1mmHg=133.3Pa	54	5.8

表 4.2 H_2O 和 D_2O 的物理性质

物理性质	H_2O	D_2O
密度($g \cdot ml^{-1}$)(298K)	0.917	1.017
冰点(K)	273	277
沸点(K)	373	374
密度最大时的温度(K)	277	285
介电常数(293K)	82	80.5
NaCl的溶解度[g·(100g水)$^{-1}$](298K)	35.9	30.5
$BaCl_2$ 的溶解度[g·(100g水)$^{-1}$](298K)	35.7	28.9

3. 氢的成键特征

氢原子的价电子层结构为 $1s^1$，电负性为2.2，当氢原子同其他元素的原子化合时，具有如下成键特征。

①离子键

当H与电负性很小的活泼金属（如Na、K、Ca等）形成氢化物时，H获得1个电子形成氢负离子 H^-。这个离子因具有较大的半径(208pm)而仅存在于离子型氢化物的晶体中。

②共价键

(a)两个H原子能形成一个非极性的共价单键，如 H_2 分子。

(b)H原子与非金属元素的原子化合时，形成极性共价键，例如HCl分子。键的极性随非

金属元素原子的电负性增大而增强。

③特殊的键型

(a)H原子可以填充到许多过渡金属晶格的空隙中，形成一类非整比化合物，一般称之为金属型氢化物，例如：$ZrH_{1.30}$和$LaH_{2.87}$等。

(b)在硼氢化合物(例如乙硼烷B_2H_6)和某些过渡金属配合物(例如$H[Cr(CO)_5]_2$)中均存在着氢桥键。

(c)能形成氢键。在含有强极性键的共价氢化物中，近乎裸露的H原子核可以定向吸收邻近电负性高的原子(如F、O、N等)上的孤电子对而形成分子间或分子内氢键。例如在HF分子间存在着很强的氢键。

4.1.3　分子氢(单质氢)

1. 正氢和仲氢

若用液态空气冷却普通的氢气，并用活性炭吸附分离，则可以得到氢分子的两种变体，即正氢和仲氢。两者的区别在于分子内两个氢原子核的自旋方向不同：两个原子核自旋方向相同者为正氢；两个原子核自旋方向相反者为仲氢。这就产生了自旋异构现象。

普通氢在室温下含有75%的正氢和25%的仲氢；低温时，氢内仲氢含量较多，在绝对零度时，仲氢的含量可达100%。

正氢和仲氢的化学性质相同，但物理性质如熔点、沸点、比热容和热导率等有比较大的差异，这是因为它们在内能上有所差异造成的，这也是造成氢分子带光谱上差异的原因。

2. 物理性质

单质氢是由两个H原子以共价单键的形式结合而成的双原子分子，其键长为74pm。

氢是已知的最轻的气体，无色无臭，几乎不溶于水(273K时$1dm^3$的水仅能溶解$0.02dm^3$的氢)，氢比空气轻14.38倍，具有很大的扩散速度和很高的导热性。将氢冷却到20K时，气态氢可被液化。液态氢可以把除氦以外的其他气体冷却而转变为固体。在同温同压下，氢气的密度最小，常用来填充气球。

分子氢在地球上的丰度很小，但化合态氢的丰度却很大，例如氢存在于水、碳水化合物和有机化合物以及氨和酸中。含有氢的化合物比其他任何元素的化合物都多。氢在地壳外层的三界(大气、水和岩石)里占17%(以原子百分比计)，仅次于氧而居第二位。

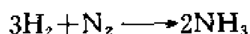
3. 化学性质

①分子氢中H—H键的离解能为$436kJ \cdot mol^{-1}$，比一般的单键高很多，相当于一般双键的离解能。因此常温下分子氢不活泼。但氢在常温下能与单质氟在暗处迅速反应生成HF，而与其他卤素或氧不发生反应。

②高温下，氢气是一个非常好的还原剂。例如：

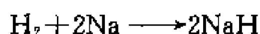
(a)氢气能在空气中燃烧生成水。氢气燃烧时火焰可以达到3273K左右，工业上常利用此反应切割和焊接金属。

(b)高温下，氢气还能同卤素、N_2等非金属反应，生成共价型氢化物。例如大量的氢用于生产氨：



$$3H_2+N_2 \longrightarrow 2NH_3$$

(c)高温下，氢气与活泼金属反应，生成金属氢化物：



$$H_2+2Na \longrightarrow 2NaH$$

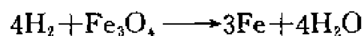


$$H_2+Ca \longrightarrow CaH_2$$

(d)高温下，氢气还能还原许多金属氧化物或金属卤化物为金属：



$$H_2+CuO \longrightarrow Cu+H_2O$$



$$4H_2+Fe_3O_4 \longrightarrow 3Fe+4H_2O$$



$$3H_2+WO_3 \longrightarrow W+3H_2O$$



$$2H_2O+TiCl_4 \longrightarrow Ti+4HCl$$

能被还原的金属是那些在电化学顺序中位置低于铁的金属。这类反应多用来制备纯金属。

③在有机化学中，氢的一个重要的化学反应是它能够加在连结两个碳原子的双键或三键上，使不饱和的碳氢化合物加氢而成为饱和的碳氢化合物，这类反应叫加氢反应。在有机化学中，在分子中加入氢即为还原反应。这类反应广泛应用于将植物油通过加氢反应，由液体变为固体，生产人造黄油。也用于把硝基苯还原成苯胺（印染工业），把苯还原成环己烷（生产尼龙-66 的原料）。氢同 CO 反应生成甲醇等等。

④氢分子虽然很稳定，但在高温下，在电弧中，或进行低压放电，或在紫外线的照射下，氢分子能发生离解作用，得到原子氢：



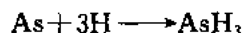
$$H_2 \longrightarrow 2H \qquad \Delta H=431kJ\cdot mol^{-1}$$

所得原子氢仅能存在半秒钟，随后便重新结合成分子氢，并放出大量的热。

原子氢具有以下特点：

(a)把原子氢气流通向金属表面，原子氢结合成分子氢的反应热可以产生高达 4 273K 的高温，这就是常说的原子氢焰。可以利用此反应来焊接高熔点金属。

(b)原子氢是一种比分子氢更强的还原剂。它可以同锗、锡、砷、硫、锑等直接作用而生成相应的氢化物。例如：



$$As+3H \longrightarrow AsH_3$$



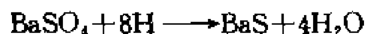
$$S+2H \longrightarrow H_2S$$

它还能把某些金属氧化物或氯化物迅速还原成金属，例如：



$$CuCl_2+2H \longrightarrow Cu+2HCl$$

它甚至还能还原某些含氧酸盐，例如：



$$BaSO_4+8H \longrightarrow BaS+4H_2O$$

4. 制备方法

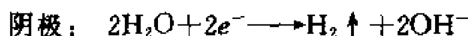
①实验室方法

(a)化学法

常利用稀盐酸或稀硫酸与锌或铁等活泼金属作用制备氢气。用化学方法制得的氢气，常因为金属中含有杂质而不纯，需经纯化后才能得到纯净的氢气。

(b)电解法

在电解法中，采用质量分数为 25%的 NaOH 或 KOH 溶液作为电解液实现电极反应：



阴极： $2H_2O+2e^- \longrightarrow H_2\uparrow+2OH^-$

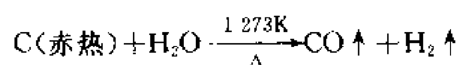


阳极： $4OH^- \longrightarrow O_2\uparrow+2H_2O+4e^-$

电解法制得的氢气比化学法纯。

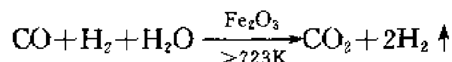
②工业生产方法

(a)用碳来还原水蒸气制取氢气，即：



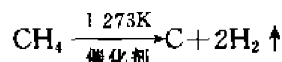
水煤气可以用做工业燃料，此时 H_2 与 CO 不必分离，为了制备 H_2，必须分离 CO。具体分离方法是：

用氧化铁 Fe_2O_3 为催化剂，将水煤气与水蒸气一起通过红热的 Fe_2O_3，CO 就会转变成 CO_2，然后在 2×10^6Pa 下用水洗涤 CO_2 和 H_2 的混合气体，使 CO_2 溶于水而分离出 H_2。



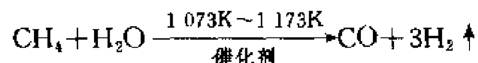
用煤来制取氢的方法，成本过于昂贵。

(b)在美国和其他天然气丰富的国家里，采用烃类裂解的方法制取氢。

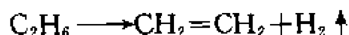


其他烃类，如石脑油和柴油也可以用作制氢原料。

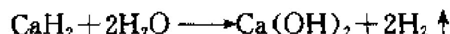
(c)水蒸气转换法制取氢得到水煤气，但必须分离出 CO，方法繁琐，不如用烃类直接裂解的方法。

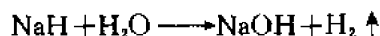


(d)在石油化学工业中，由烷烃制取烯烃反应的副产物即氢气。可直接用于合成氨或石油的精细加工等生产中。



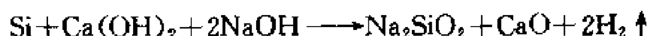
(e)盐型氢化物与水反应也可以制取氢气：





(f)也可以利用硅的两性性质，令其与碱反应制备氢气：





4.1.4 氢化物

氢与其他元素形成的二元化合物叫做氢化物。除稀有气体以外，大多数的元素都能与氢结合生成氢化物。依据元素电负性的不同，氢化物可以分为三大类：

1. 离子型或类盐型氢化物

①在周期表中的位置

在周期表中，活泼性最强的碱金属和碱土金属能够与氢在较高的温度下直接化合，氢获得一个电子成为 H^- 离子，生成离子型氢化物。





②物理性质

离子型氢化物都是白色盐状晶体，常因含少量金属而显灰色。除 LiH 和 BaH_2 具有较高的熔点(LiH 965K，BaH_2 1473K)外，其他氢化物均在熔化前就分解成单质。

碱金属氢化物具有 NaCl 晶格，H^- 离子位于面心立方晶格的结点上，它的半径在 F^- 和 Cl^- 的半径大小之间（理论值为 208pm，实测值为 126～154pm）。碱土金属氢化物具有斜方晶系的结构。

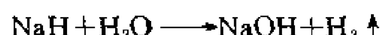
表 4.3　*s* 区金属氢化物的晶体结构

化合物	晶体结构
LiH、NaH、KH、RbH、CsH	NaCl 型
CaH_2、SrH_2、BaH_2	歪曲的 $PbCl_2$ 型

离子型氢化物不溶于非水溶剂，但能溶解在熔融的碱金属卤化物中。离子型氢化物熔化时能导电，并在阳极上放出氢气。这一事实证明了离子型氢化物都含有负氢离子。

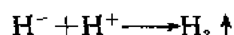
③化学性质

(a)离子型氢化物都具有很高的反应活性，与水发生激烈的反应，放出氢气：



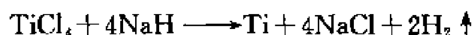
$$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2\uparrow$$

利用这一特性，有时可用离子型氢化物（如 CaH_2）除去水蒸气或溶剂中微量的水分。但水量较多时不能使用此法，因为这是一个放热反应，能使产生的氢气燃烧。这个反应的实质是：

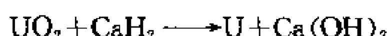


$$H^- + H^+ \longrightarrow H_2\uparrow$$

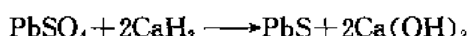
(b)离子型氢化物都是强还原剂，尤其在高温之下可还原金属氯化物、氧化物和含氧酸盐：



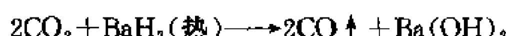
$$TiCl_4 + 4NaH \longrightarrow Ti + 4NaCl + 2H_2\uparrow$$



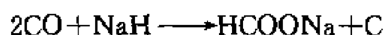
$$UO_2 + CaH_2 \longrightarrow U + Ca(OH)_2$$



$$PbSO_4 + 2CaH_2 \longrightarrow PbS + 2Ca(OH)_2$$

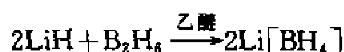


$$2CO_2 + BaH_2(热) \longrightarrow 2CO\uparrow + Ba(OH)_2$$



$$2CO + NaH \longrightarrow HCOONa + C$$

(c)离子型氢化物在非水溶剂中能与一些缺电子化合物（如 B^{3+}、Al^{3+}、Ga^{3+}）结合成复合氢化物，例如：



$$2LiH + B_2H_6 \xrightarrow{乙醚} 2Li[BH_4]$$



$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{乙醚} Li[AlH_4] + 3LiCl$$

这类氢化物还有 $LiGaH_4$、$U(BH_4)$、$Al(BH_4)_3$ 等，它们被广泛地用于有机和无机合成中作为还原剂或在野外用做生氢剂，因为它们与水猛烈反应生成氢气。这种方法虽然十分方便，但价格十分昂贵。

2. 共价型或分子型氢化物

①在周期表中的位置

在周期表中，*p* 区元素的单质（稀有气体、铟、铊除外）与氢结合生成的氢化物属于共价型氢化物，亦称为分子型氢化物。根据它们结构中电子数和键数的差异，分为三种存在形式：

(a)缺电子氢化物

第ⅢA 族元素 B 与 Al 的氢化物都属于缺电子氢化物。例如在 B_2H_6 分子中，中心原子硼未满足 8 电子构型。在这个分子中，两个 B 原子通过氢桥键连在一起，形成一个三中心两电子键。

再如，由于氢化铝也是缺电子氢化物，所以氢化铝是聚合型的 $(AlH_3)_n$。两个 Al 原子之间也是通过氢桥键连结在一起的。

(b)满电子氢化物

第ⅣA族的C、Si等均有4个价电子，在形成CH_4、SiH_4时，中心原子的价电子全部参与成键，没有剩余的非键电子对，满足了8电子构型，形成满电子氢化物。CH_4、SiH_4等均为正四面体结构。

(c)富电子氢化物

第ⅤA、ⅥA、ⅦA族的氢化物都属于富电子氢化物。例如NH_3、H_2O、HF等，中心原子成键后，还有剩余未成键的孤电子对。由于孤电子对对成键电子的排斥作用，因而使NH_3分子成为三角锥形，H_2O分子为*V*形，HF是通过氢键而缔合的链状结构等。

②物理性质

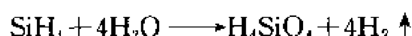
*p*区氢化物属于分子型晶体，它们是由单个的饱和共价分子通过很弱的范德华力或在某些情况下通过氢键把分子结合在一起而构成的。这种结构使得共价型氢化物的熔点、沸点比较低，一般条件下多为气体，比较软，有挥发性，没有导电性等。

③化学性质

由于分子型氢化物共价键的极性差别较大，所以它们的化学性质比较复杂。例如，单就与水的反应来说：

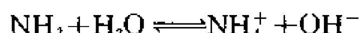
(a)C、Ge、Sn、P、As、Sb等的氢化物均不与水作用。

(b)Si、B的氢化物与水作用时放出氢气：



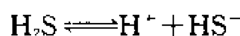
$$SiH_4+4H_2O \longrightarrow H_4SiO_4+4H_2\uparrow$$

(c)N的氢化物NH_3在水中溶解并发生加合作用而使溶液显弱碱性：

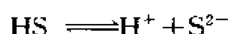


$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^++OH^-$$

(d)S、Se、Te、F等的氢化物H_2S、H_2Se、H_2Te、HF等在水中除发生溶解作用外，还会发生弱的酸式电离而使溶液显弱酸性：



$$H_2S \rightleftharpoons H^++HS^-$$



$$HS^- \rightleftharpoons H^++S^{2-}$$

(e)Cl、Br、I的氢化物在水中发生强的酸式电离而使溶液显强酸性：



$$HX \longrightarrow H^++X^- \quad (X=Cl、Br、I)$$

HCl、HBr和HI都具有还原性，同族氢化物的还原能力随原子序数的增加而增强。

3. 金属型或过渡型氢化物

①在周期表中的位置

*d*区或过渡金属的钪族、钛族、钒族以及铬、镍、钯、镧系和锕系的所有元素，还有*s*区的Be和Mg，与氢生成确定的二元氢化物。它们被称为过渡型氢化物。

②性质

过渡型氢化物基本上保留着金属的外观特征，有金属光泽，具有导电性，它们的导电性随氢含量的改变而改变。这些氢化物还表现其他金属特性如磁性等。所以这些氢化物又叫做"金属型"氢化物。

金属型氢化物的密度比母体金属的密度低，某些过渡金属能够可逆地吸收和释放氢气。

在大多数情况下，金属型氢化物的性质与母体金属的性质非常相似。例如它们都具有强还原性等。

从组成上看，金属型氢化物有的是整比化合物，如CrH_2、NiH；有的是非整比化合物，如

$VH_{0.56}$、$TaH_{0.76}$、$ZrH_{1.75}$等。

4.1.5 氢能源

我们知道氢气可以燃烧，并且在燃烧时产生大量的热。按每千克燃料燃烧放出的热量：

H_2气	120 918 kJ
B_5H_9(戊硼烷)	64 183 kJ
C_5H_{12}(戊烷)	45 367 kJ

相比之下，氢气燃烧放出的热量大约是戊烷(汽油的主要组分之一)的三倍。氢气可算是一种高能燃料。

氢气和电力一样，是一种二级能源，因为要取得氢气必须用一种来自一级能源(如石油、煤炭、太阳能或原子能)取得的能量，并把这种能量转化为电能，再用电解或其他方法分解水而产生氢气。

使用氢气作为气体燃料的最大优点是它不会造成污染。它的唯一燃烧产物是水气，这对人和环境都无害。另外，氢气本身也无毒，可以用管道把它输送到千家万户，在充分注意安全使用的条件下，可以代替煤气或天然气作为民用和工业用的燃料气。

目前，有关氢能源研究的三大课题是：①氢气的发生，②氢气的存储，③氢气作为能源的利用。在这三大课题中，氢气的存储是中心研究课题，因为它同能量存储和能量回收的问题紧密相关。

1. 氢气的发生

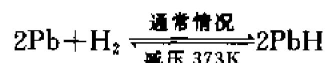
从能量的观点看，利用太阳能来光解水是最好的办法，因为太阳能取之不尽，而水用之不竭。但光解水的工作尚在研究中，现在还达不到生产性的规模。

2. 氢气的存储

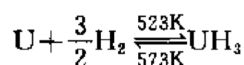
氢气是一种密度最低的气体。常温常压下，每立方分米氢气不到0.09g。作为燃料，装载和运输都不方便。另外，它同空气接触容易引起爆炸，不够安全。怎样把氢气存储起来备用和运输，就成为氢能源利用的一项很重要的课题。

一种办法是在高压下使氢气连续冷冻和绝热膨胀，使之液化成为液氢。由于液氢的沸点很低，常温下它的蒸气压又很大，所以必须把它装在特制的高压容器里存储，这是利用液氢的一个很大的障碍。

另一种方法是使氢气与某些金属生成金属型氢化物的储氢方法。例如过渡金属与氢气在一定条件下作用，可以得到金属型氢化物；在另一条件下，这类氢化物即会分解成相应的金属和氢气。这是一种金属或合金吸收氢和放出氢的可逆过程，因此叫做可逆储氢。这类金属或合金即称为储氢材料。

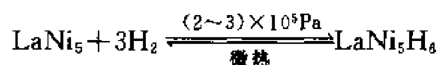


$$2Pb + H_2 \underset{\text{减压 }373K}{\overset{\text{通常情况}}{\rightleftharpoons}} 2PbH$$



$$U + \frac{3}{2}H_2 \underset{573K}{\overset{523K}{\rightleftharpoons}} UH_3$$

钯和铀都是价格昂贵的金属材料，用它们储氢不经济。近年来，人们研究的镧镍合金由于价格较便宜，在空气中稳定，储氢量大，因而被认为是一种很有希望的储氢材料。



$$LaNi_5 + 3H_2 \underset{\text{微热}}{\overset{(2\sim3)\times10^5Pa}{\rightleftharpoons}} LaNi_5H_6$$

3. 氢气作为能源的利用

氢气燃烧产生的化学能可以用做能源，氢还可以通过核聚变反应产生核能。氢可作为直接燃料用于火箭、燃氢汽车、燃氢飞机、电池等。

§4.2　碱金属元素通性

第ⅠA族包括锂、钠、钾、铷、铯和钫六种元素，由于它们的氢氧化物都是易溶于水的强碱，所以称它们为碱金属元素，其中钫是放射性元素。

碱金属原子的价电子层结构为 ns^1，它们的最外层只有1个 s 电子，次外层是稀有气体的8电子稳定结构，对核电荷的屏蔽能力较强，所以碱金属的第一电离能在同一周期中是最低的，使它们在反应中极易失去这个 s 电子而显示 +1 氧化态，因此碱金属是活泼性很强的金属元素，都是强还原剂。

从碱金属元素具有很大的第二电离势来看，它们不会表现出其他氧化态。只有 +1 一种氧化态。

由于每一周期都是从碱金属开始的，碱金属原子都比前一周期元素的原子多了一个新的电子层，因此碱金属的原子半径都是同一周期中最大的。

在族中自上而下，碱金属的原子半径依次增大，电离能和电负性依次减小。它们的金属活泼性依次增强。

与同周期的元素相比，碱金属的原子体积最大，在固体中原子间引力较小（因每个原子只有一个电子参加金属键），所以碱金属具有密度小、硬度小、熔点及沸点低、升华热低、导电性强等特点，是典型的轻金属。例如锂、钠、钾的密度都比水小，锂是目前所知金属中最轻的金属，它的密度只有水的一半，可以浮在煤油上。

碱金属不但轻而且软，可以用刀任意切割。新切出的断面都具有银白色的金属光泽，但在空气中迅速变暗，与空气中的氧、氮、二氧化碳和水发生作用。因此碱金属通常被保存在煤油中，锂被浸在液体石蜡中或封存在固体石蜡中。

碱金属在常温下能形成液态合金，如钾钠合金（77.2%K 和 22.8%Na，熔点 260.7K）因具有较高的比热容而被用作核反应堆的冷却剂。钠汞齐（熔点 236.2K）具有缓和的还原性，常在有机合成中用作还原剂。

碱金属元素在化合时，多以形成离子键为特征，但在某些情况下也显示出一定程度的共价性。例如 Na_2、Cs_2 等气态的双原子分子就是以共价键结合的。锂由于原子半径相当小，电离能相对地高于同族的其他元素，形成共价键的倾向最大，因而常常表现出与同族元素不同的化学性质。

碱金属的盐类一般都是离子型晶体，易溶于水。只有锂离子 Li^+ 半径最小，有些性质表现特殊，它的某些盐有不同程度的共价性。

仅有少数的碱金属盐是难溶的。不溶性盐一般都是由大的阴离子组成，而且在族中自上而下，随着碱金属离子半径的增大，其难溶盐的数目增多。例如：

锂的难溶盐有：


LiF　　氟化锂


Li_2CO_3　　碳酸锂


$Li_3PO_4 \cdot 5H_2O$　　磷酸锂


$LiKFeIO_6$　　高碘酸铁钾锂

钠的难溶盐有：


$Na[Sb(OH)_6]$　　六羟基锑酸钠


$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$　　醋酸铀酰锌钠

钾、铷、铯的难溶盐有：


$M_3[Co(NO_2)_6]$　　钴亚硝酸盐


$MB(C_6H_5)_4$　　四苯硼化物


$MClO_4$　　高氯酸盐


M_2PtCl_6　　氯铂酸盐

其中铷和铯的盐比相应的钾盐还要难溶。

碱金属的盐一般具有较高的熔点和较高的热稳定性。尤其是硫酸盐和卤化物，还具有形成复盐的能力。

例如：

光卤石类　
$MCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$　　
$(M=K^+、Rb^+、Cs^+)$

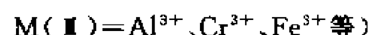
矾类　
$M(I)M(III)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$　　
(M(Ⅰ)=碱金属离子 M^+，

M(Ⅲ)=Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}等)

表 4.4　碱金属元素的基本性质

性质 \ 名称	锂	钠	钾	铷	铯
元素符号	Li	Na	K	Rb	Cs
原子序数	3	11	19	37	55
相对原子质量	6.941	22.99	39.098	85.47	132.9
价电子层结构	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
主要氧化数	+1	+1	+1	+1	+1
原子半径(pm)	123	154	203	216	235
离子半径(pm)	60	95	133	148	169
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	520	496	419	403	376
第二电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	7298	4562	3051	2633	2230
升华热($kJ \cdot mol^{-1}$)	159.0	108.8	90.0	85.8	78.7
电负性(鲍林标度)	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79
标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (V)($M^+(aq)+e^- \rightleftharpoons M(s)$)	−3.045	−2.714	−2.925	−2.925	−2.923
熔点(K)	453.5	370.8	336.7	311.9	301.7
沸点(K)	1602	1165	1030	961	978
固体密度($g \cdot cm^3$)	0.534	0.971	0.86	1.532	1.873
导电性(Hg=1)	11.2	20.8	13.6	7.7	4.8
硬度(金刚石=10)	11.2	20.8	13.6	7.7	4.8

§4.3 锂

4.3.1 锂的发现简史

锂元素是1817年被瑞典年轻的化学家阿尔费德森(Arfvedson J. A., 1792~1841)发现的。当时25岁的阿尔费德森在瑞典著名的化学家贝采里乌斯(Berzelius J. J., 1779~1848)的实验室工作,他在分析从攸桃岛采集的透锂长石时,发现矿石的组成成分占总量的97%,缺少3%。这使他考虑到,很可能在这种矿石中含有某种未知的新元素而没能被分析出来。在进一步分析研究后,他发觉这种矿石所形成的硫酸盐的性质与钾和钠的硫酸盐不同。于是,他利用新金属硫酸盐与钾和钠的硫酸盐在水中的溶解度不同,首先分离出这种未知新金属的硫酸盐。

锂是自然界里被发现的第三个碱金属元素。因为锂是从矿石中被发现的,它不同于钾和钠是从植物体中发现的,而希腊文称石头为Lithos,所以贝采里乌斯把这种新金属称为Lithium。元素学符号为Li,中译名为锂。

4.3.2 锂的性质

锂是受控热核聚变的材料,在原子能工业中倍受青睐,是重要的战略物资。1kg锂通过热核反应放出的能量相当于燃烧2×10^4t优质煤,比1kg铀通过裂变产生的原子能大10倍。我国爆炸成功的第一颗氢弹装的就是氘化锂,1kg氘化锂的爆炸力相当于5×10^4t烈性梯恩梯炸药。用锂制造的超轻合金强度大,塑性好,不怕低温和高速粒子的冲击,用在火箭和宇宙飞船上,可大大降低重量,减少燃料消耗。锂电池是一种性能可靠、质量轻、体积小、寿命长的高能电池,用它制成的心脏起搏器植入人体后可以使用15年,而过去使用的汞电池仅能维持15个月。锂电池给全世界上百万的心脏病患者带来了福音。由锂的标准电极电势看,它是一种很活泼的金属,但在碱金属中它是最不活泼的。

1. 锂与水的反应

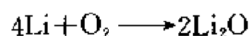


$$Li+H_2O \longrightarrow LiOH+1/2\ H_2\uparrow$$

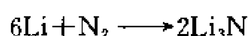
锂与水反应不如钠与水反应剧烈。因为锂的熔点高,反应时放出的热量不足以使它熔化,因此固态锂与水接触的机会不如液态的钠;反应产物LiOH的溶解度较小,且覆盖在锂的表面上,阻碍了反应的进一步进行。

2. 锂与氧的反应

金属锂在空气中燃烧,生成白色的氧化锂和氮化锂。



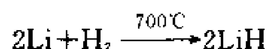
$$4Li+O_2 \longrightarrow 2Li_2O$$



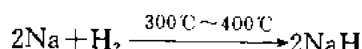
$$6Li+N_2 \longrightarrow 2Li_3N$$

3. 锂与氢的反应

活泼的碱金属均能与氢在高温下直接化合,氢原子结合了碱金属原子最外层的1个*s*电子,形成氢负离子,与碱金属生成离子型氢化物,也叫盐型氢化物。常用的碱金属氢化物有LiH和NaH:



$$2Li+H_2 \xrightarrow{700℃} 2LiH$$



$$2Na + H_2 \xrightarrow{300℃\sim400℃} 2NaH$$

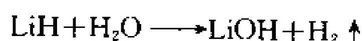
碱金属氢化物均为白色粉末状固体，但常因混有痕量的金属而发灰。它们具有立方系晶体结构，即类似于氯化钠的结构。由于负氢离子有较大的半径(208 pm)，容易变形，所以它仅能存在于干态的离子型氢化物晶体中，而不能成为水溶液中的水合离子。

高温下，所有的盐型氢化物都是强还原剂，能将高熔点金属氧化物还原为金属，将硫酸盐还原成相应的硫化物。随着精细有机化学工业的发展，盐型氢化物在有机化学中的用途越来越广。

4.3.3 锂的化合物

1. 氢化锂

LiH 非常活泼，是强还原剂。它遇水发生激烈反应并放出大量的氢气：



$$LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2\uparrow$$

1kg 氢化锂分解后可放出 2800L 氢气，可谓名不虚传的“制造氢气的工厂”。第二次世界大战期间，美国飞行员备有轻便的氢气源——氢化锂，作应急之用。飞机失事坠落水面时，只要一碰到水，氢化锂立即溶解，释放出大量的氢气，使救生设备(如救生艇等)充气膨胀。

氢化锂是最稳定的盐型氢化物，它可以加热至熔点(680℃)也不分解，而其他碱金属氢化物在 400℃～500℃范围内都会发生不同程度的分解作用。氢化锂在干燥空气中是稳定的，但其他盐型氢化物在空气中会自燃。

氢化锂的制备方法如下：

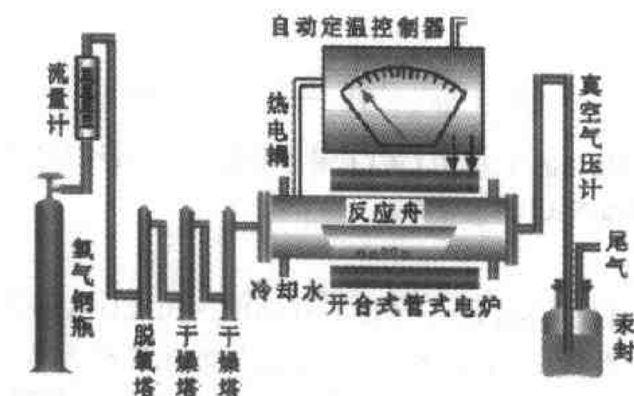
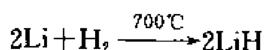


图 4.1　由氢气和金属锂直接合成氢化锂的仪器装置示意图



$$2Li + H_2 \xrightarrow{700℃} 2LiH$$

由氢气钢瓶供应氢气，控制以常压放出氢气。氢气经干燥脱氧后进人氢化反应釜，然后通过汞大气封排出体系之外。事先在氢化釜内的反应舟里装人金属锂，在仪器尾部氢气排出口处检查排出的氢气是否纯净；若已经纯净，则开动管式电炉逐步给氢化釜加热，用自动定温控制器检控温度。待氢化反应釜温度升到 700℃左右时，熔化的金属锂大量吸氢，反应达到高潮，釜内大量消耗氢，产生部分真空。此时如果有空气由尾部吸人到氢化釜内，就会与氢气组成爆鸣气，产生爆炸。所以本反应的关键是在反应剧烈进行、大量吸氢而产生部分真空时，不让空气吸人到反应体系内，而且最好是自动控制的(图 4.1)。

如何不让空气吸人到反应体系中，而且还是自动控制的呢？申泮文教授巧妙地解决了这个问题，即用一个汞大气封，令氢尾气通过汞液面下冒出而排出室外。向汞液面下通人氢尾气的

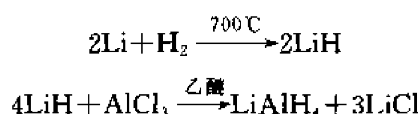
竖管长约 1m，当体系内产生部分真空时，汞在大气压力下沿着竖管上升，最高可达 600mm，堵死了排氢尾气的管子，这就简单地解决了本反应中的关键性困难。这个汞大气封起到了真空气压计的作用。

待吸氢反应趋于完成，体系内部分真空现象逐渐消除时，上升的汞柱也慢慢回落到汞封瓶内，待氢尾气流量与氢供入流量相同时，反应即完成。令反应釜在继续通氢的情况下冷却至室温，打开氢化釜，取出反应舟，将氢化锂熔块敲出打碎，研磨并装瓶保存。

氢化锂还有一重要用途，即作为生产络合氢化物——氢化铝锂 $LiAlH_4$ 的原料。

2. 氢化铝锂

氢化铝锂 $LiAlH_4$ 是火箭的高能燃料之一，是有机反应中的重要的还原剂。氢化铝锂的合成方法一直沿用 1947 年发现的施莱兴格(Schlessinger M.，美国)法：首先令金属锂与氢气在 700℃直接化合生成 LiH，然后令氢化锂同无水三氯化铝在乙醚中反应：



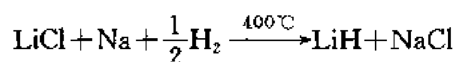
$$2Li+H_2 \xrightarrow{700℃} 2LiH$$

$$4LiH+AlCl_3 \xrightarrow{乙醚} LiAlH_4+3LiCl$$

在这个反应中，锂的利用率只有 1/4，未利用部分都变成对反应无用的氯化锂 LiCl，而锂是稀缺昂贵的材料，曾有不少化学家试图改进 $LiAlH_4$ 的合成方法，但成效甚小。

1982 年，在申泮文教授的实验室里实现了 $LiAlH_4$ 合成方法的改革。利用金属还原氢化的方法生产 LiH，将 $LiAlH_4$ 生产的副产物 LiCl 循环使用，大大降低了 $LiAlH_4$ 的生产成本。这个循环法的反应如下：

①金属还原氢化反应



$$LiCl+Na+\frac{1}{2}H_2 \xrightarrow{400℃} LiH+NaCl$$

首先利用金属还原氢化的方法，用 LiCl 代替金属锂，与金属钠和氢气在 400℃直接进行还原氢化反应，得到 LiH 和 NaCl 的混合物。

②合成 $LiAlH_4$



$$4(LiH+NaCl)+AlCl_3 \xrightarrow{乙醚} LiAlH_4+3LiCl+4NaCl$$

将还原氢化反应产物——LiH 和 NaCl 的混合物直接与无水 $AlCl_3$ 在乙醚中合成 $LiAlH_4$。将这一步反应所得到的副产物 LiCl 回收，作为制备 LiH 的原料，再次用于金属还原氢化反应去合成 LiH。

这个循环法合成 $LiAlH_4$ 的新工艺的优点是：用价廉的 LiCl 代替价昂的金属锂合成 LiH，反应温度从直接合成 LiH 的 700℃降为 400℃；副产物 LiCl 回收循环使用，大大降低了 $LiAlH_4$ 的生产成本。该方法的工艺流程图如图 4.2 所示。

3. 氢氧化物

碱金属溶于水生成相应的氢氧化物，它们最突出的化学性质是强碱性，对纤维和皮肤有强烈的腐蚀作用，所以称它们为苛性碱。它们都是白色晶状固体，具有较低的熔点。除 LiOH 在水中的溶解度(13g/100g 水)较小外，其余碱金属的氢氧化物都易溶于水，并放出大量的热。由于在空气中易吸湿潮解，所以固体 NaOH 是常用的干燥剂。它还容易与空气中的二氧化碳作用生成碳酸盐，所以要密封保存。NaOH 和 KOH 是重要的化工基本原料，它们的水溶液和熔融物能与许多金属或非金属氧化物作用，在工业生产和科学研究上有很多重要用途。

图 4.2 合成氢化铝锂的循环流程示意图

§4.4 钠

4.4.1 钠的发现简史

在19世纪初，伏特(Volta A. G.，1745～1827)发明了电池后，各国化学家纷纷利用电池分解水并获得了成功。英国化学家戴维(Davy H.，1778～1829)坚持不懈地从事于利用电池分解各种物质的实验研究。他希望利用电池将苛性钾分解为氧气和一种未知的“基”，因为当时化学家们认为苛性碱也是氧化物。他先用苛性钾的饱和溶液实验，所得的结果却和电解水一样，只得到氢气和氧气。后来他改变实验方法，电解熔融的苛性钾时发现在阴极上出现了具有金属光泽的、类似水银的小珠，其中一些小珠立即燃烧并发生爆炸，形成光亮的火焰，而另一些小珠不燃烧，只是表面变暗，覆盖着一层白膜。他把这种小小的金属颗粒投入水中，即起火焰，在水面急速奔跃，并发出响声。就这样，戴维在1807年10月6日发现了金属钾，几天之后，他又从电解苛性钠中获得了金属钠。

戴维将钾和钠分别命名为Potassium和Sodium，因为钾是从草木灰(Potash)、钠是从天然碱——苏打(Soda)中得到的。钾和钠的元素符号K、Na分别来自它们的拉丁文名称Kalium和Natrium。

4.4.2 钠的性质

钠具有很强的还原性，它能夺取金属氧化物中的氧而使金属还原出来。钠能溶于液氨中生成蓝色溶液，该溶液具有导电性和顺磁性。在溶液中钠离解生成钠正离子和溶剂合电子：

$$Na(s)+(x+y)NH_3(l)\longrightarrow Na(NH_3)_x^+ + e(NH_3)_y^-$$

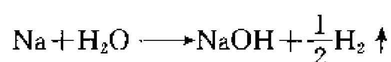
其中的溶剂合电子是一种很强的还原剂。

钠是生命元素，正常成人体内钠总量约为90g。钠的主要功能是维持人体细胞外液的渗透压。食盐不仅使食物鲜美，还是人体获取钠元素的主要来源；但如果人体内钠盐积聚过多，就会改变渗透压，使血压增高，诱发心脏病。因此有高血压或心脏病的人，在饮食中必须控制食盐的

摄入量。

钠在实验室中常用于除去残留在有机溶剂中的微量水分。

1. 钠与水的反应



$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

钠与水反应剧烈，反应放出的热使钠熔化成小球。

警告：千万不可将大块金属钠放入水中，危险!!!

2. 钠与氧的反应

金属钠在空气中燃烧，生成黄色的过氧化钠：



$$2Na + O_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} Na_2O_2$$



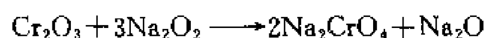
3. 钠与氢的反应

参见 4.3.2 锂的性质中锂与氢的反应内容。

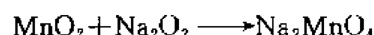
4.4.3 钠的化合物

1. 过氧化钠

过氧化钠 Na_2O_2 呈强碱性，含有过氧离子，在碱性介质中过氧化钠是一种强氧化剂，常用作氧化分解矿石的熔剂。例如：

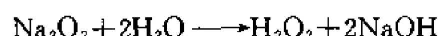


$$Cr_2O_3 + 3Na_2O_2 \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + Na_2O$$

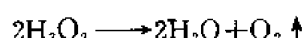


$$MnO_2 + Na_2O_2 \longrightarrow Na_2MnO_4$$

Na_2O_2 与水作用产生 H_2O_2，H_2O_2 立即分解放出氧气：



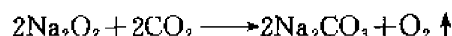
$$Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2NaOH$$



$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

所以过氧化钠常用作纺织品、麦杆、羽毛等的漂白剂和氧气发生剂。

在潮湿的空气中，过氧化钠能吸收二氧化碳气并放出氧气：



$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

因此过氧化钠广泛用于防毒面具、高空飞行和潜水艇里，以吸收人们放出的二氧化碳气并供给氧气。

在酸性介质中，当遇到像高锰酸钾这样的强氧化剂时，过氧化钠就会显出还原性，于是过氧离子被氧化成氧气单质：



$$5O_2^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

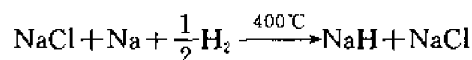
2. 氢化钠

氢化钠 NaH 也是一种强还原剂，常用于有机合成中。

氢化钠虽可借助金属钠在高温下与氢气直接反应来制备，但反应不完全，产率低。取而代之的是将金属钠分散在矿物油中进行氢化合成的方法。油液分散状 NaH 虽有在制备、存储和

运输中较安全之长，但却有含量不高(含氢化钠 50%)、使用不便之短，在一些有机反应中需要用大量反应溶剂洗涤，以除去 NaH 里的矿物油。

1982 年，在申泮文教授的实验室里利用金属还原氢化的方法，以惰性盐 NaCl 为固体分散剂，对熔融金属钠直接氢化合成固体 NaH。反应方程式如下：



$$NaCl+Na+\frac{1}{2}H_2 \xrightarrow{400℃} NaH+NaCl$$

结果得到了 NaH 含量高达 80%以上的白色粉末状固体，钠的转化率也高达 98%以上。所得 NaH+NaCl 混合物可直接用于合成氢化铝钠 $NaAlH_4$。该方法与油液分散 NaH 方法相比，设备简单，操作安全、方便，大大地降低了生产成本。

3. 氢氧化物

参见 4.3.3 锂的化合物中氢氧化物的相应内容。

§4.5 钾

4.5.1 钾的发现简史

参见 4.4.1 钠的发现简史。

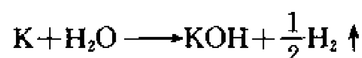
4.5.2 钾的性质

钾的外观以及物理性质和化学性质均与钠相似，但比钠更活泼。钾由三种同位素组成，其中 ^{39}K 最多，含量达 93.08%，其次是 ^{40}K(有放射性)和 ^{41}K，它们各自的含量分别为 0.00118% 和 6.88%，所以钾有微弱的放射性，而钠则没有。

钾是生命元素，正常成人体内钾总量为 120g 左右，98%存在于细胞内，是细胞内液的主要阳离子。钾和钠的无机化学特性虽然很相似，但在许多代谢过程中生理活性却很不相同，甚至起对抗作用。例如，钾离子是丙酮酸酶的激活剂，能加速蛋白质合成速度和肌肉组织的呼吸作用，而钠离子对这两种过程起抑制作用。人缺钾会四肢无力、腹胀、心律紊乱、神志不清甚至死亡。几乎所有未精细加工的食品中都含有相当量的钾。每收获 1t 小麦或 1t 马铃薯，就等于从土壤中拿走 5kg 钾，收获 1t 甜菜相当于从土壤中取走 2kg 钾。全世界平均每年要从土壤中取走 2.5×10^7t 钾。钾肥对植物的生长有着重要的作用。

钾可用于玻璃工业。含钾的玻璃是一种硬质玻璃，比钠钙玻璃难熔，而且不易受化学药品的侵蚀。实验室中常见的烧瓶、烧杯等玻璃仪器均是用钾玻璃制造的。

1. 钾与水的反应



$$K+H_2O \longrightarrow KOH+\frac{1}{2}H_2\uparrow$$

钾与水反应剧烈，产生的氢气着火燃烧。

2. 钾与氧的反应

金属钾在空气中燃烧，生成橙黄色的超氧化钾。



$$K+O_2 \xrightarrow{燃烧} KO_2$$

氧分子结构　　　超氧离子结构



3. 钾与氢的反应

参见4.3.2锂的性质中锂与氢的反应内容。

4.5.3 钾的化合物

1. 超氧化物

超氧化钾KO_2、超氧化铷RbO_2和超氧化铯CsO_2中都含有超氧离子O_2^-。因为超氧离子中有一个未成对的电子，所以超氧化物有顺磁性并呈现出颜色。超氧化钾是橙黄色，超氧化铷是深棕色，超氧化铯是深黄色。

超氧化物都是强氧化剂，与水剧烈地反应放出氧气和过氧化氢：



$$2MO_2+2H_2O \longrightarrow O_2\uparrow+H_2O_2+2MOH \quad (M=K、Rb、Cs)$$

超氧化物还能除去二氧化碳气并再生出氧气，可以用于急救器、潜水和登山等方面。



$$4MO_2+2CO_2 \longrightarrow 2M_2CO_3+3O_2\uparrow \quad (M=K、Rb、Cs)$$

2. 氢氧化物

参见4.3.3锂的化合物中氢氧化物的相应内容。

§4.6 铷

4.6.1 铷的发现简史

19世纪中叶，德国化学家本生(Bunsen R. W.，1811～1899)制造了一种煤气灯，后称之为本生灯，一直沿用在今天的化学实验室里。本生利用这种灯观察了各种金属盐在火焰中呈现不同颜色的现象，但是锂盐的深红色和锶盐的深红色却不能区别开来。本生的朋友、德国物理学家基尔霍夫(Kirchhoff G. R.，1824～1887)设计了一种仪器，帮助本生解决了这个问题。基尔霍夫知道，当白色的日光通过三棱镜后能够分解成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种颜色，形成一个光谱，那么把有色火焰的光分解开来，就能区别它们。

光谱分析比化学分析灵敏度高得多。1860年5月10日，本生和基尔霍夫用分光镜从浓缩过的丢克海姆(Drkheim)矿泉水中发现了铯。因为在铯的光谱中有两条特征的蓝色谱线，他们把它命名为Caesium(这一词来自“caesius”，古人用它代表天蓝色)。铯的元素符号为Cs。1861年初，本生和基尔霍夫从锂云母矿中发现了铷。因为在铷光谱中有两条深红色特征谱线，他们把它命名为Rubidium(这一词来自“rubidus”，古人用它表示最深的红色)。铷的元素符号为Rb。

铯和铷的发现是光谱分析创建的成果。光谱分析的创建和电池的发明一样，开辟了化学研究的新领域，也开辟了发现新元素的新道路。

4.6.2 铷的性质

铷的化学性质与钾、铯极为相似。铷有放射性，地质工作者利用铷放射线分析仪可以找到

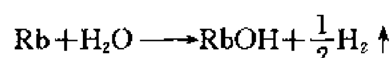
埋藏在地下深处的放射性矿物。

当铷和铯被光照射时很容易激发出电子，电子获得能量从表面逸出。因此，把金属铷喷镀在银片上，可以制成各种光电管，广泛用于自动报警、天文仪器、电视电影、工业自动控制等方面。

氯化铷的外形和普通的食盐毫无区别，硝酸铷与硝酸钠、苛性铷与苛性钠外表也很相似，使用时一定要注意。

1. 铷与水的反应

铷与水剧烈反应，并发生爆炸：



$$Rb + H_2O \longrightarrow RbOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$

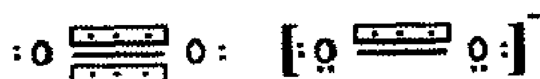
2. 铷与氧的反应

金属铷在室温下遇到空气就立即自己燃烧起来，生成深棕色的超氧化铷：



$$Rb + O_2 \xrightarrow{燃烧} RbO_2$$

氧分子结构　　　　超氧离子结构



3. 铷与氢的反应

参见 4.3.2 锂的性质中锂与氢的反应内容。

4.6.3 铷的化合物

1. 超氧化物

参见 4.5.3 钾的化合物中超氧化物的相应内容。

2. 氢氧化物

参见 4.3.3 锂的化合物中氢氧化物的相应内容。

§4.7 铯

4.7.1 铯的发现简史

参见 4.6.1 铷的发现简史。

4.7.2 铯的性质

铯是最活泼的金属，在金属中它的熔点仅高于汞，只有 28.5℃。当金属铯表面受到光照射时，其电子便能获得能量从表面逸出，这种现象称为光电效应。因而铯被用来制造光电管，用于自动报警、天文仪器、电影电视、自动控制等方面。

用铯可以做成最准确的计时仪器——原子钟。铯原子的第六层电子绕核旋转的速度总是极其精确的。利用铯原子的这一特点，人们制成了铯原子钟，规定“一秒”就是铯原子振动

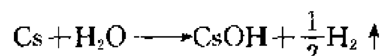
9 192 631 770次(相当于铯原子的最外层电子旋转这么多圈)所需的时间,这就是“秒”的最新定义。铯原子钟 300 年内的总误差不超过 5 秒。

有了铯原子钟,就有可能从事更为精细的科学研究和生产实践,例如原子弹和氢弹的爆炸、火箭和导弹的发射等等。

在自然界中铯分布广泛,很少形成单独的矿物,它的主要矿石是铯榴石[$Cs_4Al_4Si_9O_{26} \cdot H_2O$],铯的价格比黄金还贵。

1. 铯与水的反应

铯与水剧烈反应,并发生爆炸:



$$Cs + H_2O \longrightarrow CsOH + \frac{1}{2}H_2 \uparrow$$

2. 铯与氧的反应

金属铯在室温下遇到空气就立即自己燃烧起来,生成深黄色的超氧化铯:



$$Cs + O_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} CsO_2$$

氧分子结构　　　超氧离子结构



3. 铯与氢的反应

参见 4.3.2 锂的性质中锂与氢的反应内容。

4.7.3 铯的化合物

1. 超氧化物

参见 4.5.3 钾的化合物中超氧化物的相应内容。

2. 氢氧化物

参见 4.3.3 锂的化合物中氢氧化物的相应内容。

§4.8 钫

钫是门捷列夫曾预言的“类铯”元素,它的发现经历了曲折的道路。人们用化学分析和光谱分析的方法从各种矿物里去寻找它,都没有成功。19 世纪末,由于放射性现象的发现,使人们对原子有了新的认识。人们发现,放射性元素的原子核能自发分解,放射出三种射线,即 α、β 和 γ 射线,由于 α 和 β 粒子都是带一定电荷和一定质量的粒子,放射性元素的原子核放射了 α 或 β 粒子后,必然要发生核电荷数和质量的变化,由一种放射性元素的原子衰变成另一种元素的原子。

1939 年,法国女物理学家彼丽(Perey M. M. ,1900～)在分离锕的衰变产物时,发现 ^{227}Ac 不但放射 β 粒子而转变为 ^{227}Th,同时还有 1.2%的衰变部分放射 α 粒子并蜕变为质量数为 223、原子序数为 87 的新元素。她成功地分离出它,并对它进行了研究。她将这一新元素命名为 Francium,元素符号为 Fr,以纪念她的祖国法兰西(France)。我国将 Fr 音译为钫。

第5章 ⅡA族元素

§5.1 ⅡA族元素通性

第ⅠA族包括铍、镁、钙、锶、钡和镭六种元素，由于钙、锶和钡的氧化物在性质上介于"碱性的"碱金属氧化物和"土性的"(以前把粘土的主要成分，既难溶于水又难熔融的 Al_2O_3 称为"土")难熔的氧化物 Al_2O_3 之间，所以称它们为碱土金属。现在习惯上把铍和镁也包括在内，统称为碱土金属元素，其中镭是放射性元素。

与碱金属相比，碱土金属原子的价电子层结构为 ns^2，最外层有2个 s 电子，次外层电子数目和排列与相邻的碱金属原子一样，也是稀有气体的8电子稳定结构。但由于比相邻的碱金属原子多了一个核电荷，因此原子核对最外层的2个 s 电子的作用增强了。由于碱土金属的原子半径比相邻的碱金属要小些，电离势要大些，所以碱土金属原子要失去一个电子比相邻的碱金属难。比较它们的标准电极电势数值，也可以看出碱土金属的活泼性不如碱金属。但从整个周期系来看，碱土金属仍是活泼性相当强的金属元素，也是强还原剂，只是活泼性稍次于碱金属而已。

碱土金属元素的第二电离势约为第一电离势的2倍。从表面上看，碱土金属原子要失去2个电子形成二价正离子似乎很困难，但实际上生成化合物时所释放出的晶格能足以使它们失去第二个电子。它们的第三电离势约为第二电离势的4～8倍，要失去第三个电子很困难，因此，碱土金属的主要氧化数是+2而不是+1和+3。

与碱金属一样，在族中，自上而下，碱土金属的原子半径依次增大，电离势和电负性依次减小，它们的金属活泼性依次增强。

与同周期的碱金属相比，由于碱土金属的原子半径较小，所以形成的金属键比碱金属强得多，因此它们的熔点、沸点、密度和硬度等都比碱金属的高。但碱土金属的密度比常见金属(如铜、锌、铁)还是小得多。碱土金属也属轻金属。除了铍和镁以外，其他金属都很软，可以用刀子切割。它们的单质都有良好的导电性和延展性。

碱土金属元素在化合时，多以形成离子键化合物为特征。其中铍由于原子半径小，电离势又相对地高于其他同族元素，所以形成共价键的倾向比较显著。铍常常表现出与同族元素不同的化学性质。

碱土金属的盐类，也多是无色的离子型晶体，但碱土金属的盐类中有不少是难溶的。这是它们区别于碱金属盐类的特点之一。

碱土金属的碳酸盐、磷酸盐、草酸盐、氟化物和部分硫酸盐、铬酸盐等都是难溶的。硫酸盐和铬酸盐的溶解度按Mg→Ca→Sr→Ba的顺序依次降低。例如 $MgSO_4$ 和 $MgCrO_4$ 是易溶的，而 $BaSO_4$ 和 $BaCrO_4$ 是难溶的。

在无机化学和分析化学中，常利用碱土金属盐类的难溶性进行沉淀分离和离子检出。

表 5.1 碱土金属元素的基本性质

性质 \ 名称	铍	镁	钙	锶	钡
元素符号	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
原子序数	4	12	20	38	56
相对原子质量	9.0122	24.305	40.078	87.62	137.33
价电子层结构	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
主要氧化数	+2	+2	+2	+2	+2
原子半径(pm)	89	136	174	191	198
离子半径(pm)	31	65	99	113	135
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	900	738	590	550	503
第二电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	1757	1451	1145	1064	965
第三电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	14849	7733	4912	4210	—
电负性(鲍林标度)	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
密度($g \cdot cm^{-3}$)	1.85	1.74	1.55	2.54	3.5
熔点(K)	1551	922	1112	1042	993
沸点(K)	3243	1363	1757	1657	1913
硬度(金刚石)	—	2.0	1.5	1.8	—
标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ (V) $M^{2+}+2e^- \rightleftharpoons M$	−1.85	−2.36	−2.87	−2.89	−2.91
$M(OH)_2+2e^- \rightleftharpoons M+2OH^-$	−2.61	−2.69	−3.02	−2.88	−2.99

§5.2 铍

5.2.1 铍的发现简史

绿宝石亦称祖母绿，它翠绿晶莹，光彩夺目，是宝石中的珍品。它含有一种重要的稀有金属——铍。铍的希腊文原意就是“绿宝石”的意思。绿宝石是绿柱石矿($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)的变种。

1798 年，法国化学家沃克兰(Vauquelin N. L.，1763～1829)对绿柱石和祖母绿进行化学分析时发现了铍。但是，单质铍是在 30 年后的 1828 年由德国化学家维勒(Wöhler Friedrich，1800～1882)用金属钾还原熔融的氯化铍而得到的。

铍最早被称为 Glucinium，这一词来自希腊文 glykys，是“甜”的意思，因为铍的盐类有甜味。由于钇的盐类也有甜味，因此后来维勒把铍命名为 Beryllium。它来源于铍的主要矿石绿柱石的英文名称 beryl。元素符号为 Be，中文译名为铍。

5.2.2 铍单质

铍在地壳中的含量为 0.0006%，主要矿物有绿柱石 $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$、硅铍石 $2BeO \cdot SiO_2$ 和金绿宝石 $BeO \cdot Al_2O_3$。

铍是钢灰色金属，熔点(1 551K)、沸点(3 243K)较高，密度为 $1.85g \cdot cm^{-3}$，比镁稍重，但比铝还轻 1/3，属于轻金属。铍的硬度比同族金属高，不像钙、锶、钡那样可以用刀子切割。

1. 铍的反常性质

Be 原子的价电子层结构为 $2s^2$，它的原子半径为 89pm，Be^{2+}离子半径为 31pm，Be 的电负性为 1.57。铍由于原子半径和离子半径特别小（不仅小于同族的其他元素，还小于碱金属元素），电负性又相对较高（不仅高于碱金属元素，也高于同族其他各元素），所以铍形成共价键的倾向比较显著，不像同族其他元素主要形成离子型化合物。因此铍常表现出不同于同族其他元素的反常性质。

①铍由于表面易形成致密的保护膜而不与水作用，而同族其他金属镁、钙、锶、钡均易与水反应。

②氢氧化铍是两性的，而同族其他元素的氢氧化物均是中强碱性或强碱性的。

③铍盐强烈地水解生成四面体型的离子$[Be(H_2O)_4]^{2+}$，Be—O 键很强，这就削弱了 O—H 键，因此水合铍离子有失去质子的倾向：



$$[Be(H_2O)_4]^{2+} \longrightarrow [Be(OH)(H_2O)_3]^{+} + H^{+}$$

因此铍盐在纯水中是酸性的，而同族其他元素（镁除外）的盐均没有水解作用。

2. 铍的制备方法

铍属于活泼金属，它的制备方法有：

① 电解无水熔融的铍盐，如氯化铍。

② 用金属镁还原氟化铍 BeF_2。

3. 铍的重要应用

铍作为一种新兴材料日益被重视。铍是原子能、火箭、导弹、航空、航天以及冶金工业中不可缺少的宝贵材料。

①在所有的金属中，铍透过 X 射线的能力最强，有金属玻璃之称，所以铍是制造 X 射线管小窗口不可取代的材料。

②铍是原子能工业之宝。在原子反应堆里，铍是能够提供大量中子炮弹的中子源（每秒钟内能产生几十万个中子）。铍对快中子有很强的减速作用，可以使裂变反应连续不断地进行下去，所以铍是原子反应堆中最好的中子减速剂。为了防止中子跑出反应堆危及工作人员的安全，反应堆的四周需要有一圈中子反射层，用来强迫那些企图跑出反应堆的中子返回反应堆中去。铍的氧化物不仅能够像镜子反射光线那样把中子反射回去，而且熔点高，特别能耐高温，是反应堆里中子反射层的最好的材料。

③铍是优秀的宇航材料。人造卫星的重量每增加 1kg，运载火箭的总重量就要增加大约 500kg。制造火箭和卫星的结构材料要求重量轻、强度大。铍比常用的铝和钛都轻，强度是钢的 4 倍。铍的吸热能力强，机械性能稳定。

④在冶金工业中，含铍 1%～3.5%的青铜叫做铍青铜，机械性能比钢好，且抗腐蚀性好，还保持有很高的导电性。它被用来制造手表里的游丝、高速轴承、海底电缆等。

⑤含有一定数量镍的铍青铜受撞击时不产生火花。利用这一奇妙的性质，可制作石油、矿山工业专用的凿子、锤子、钻头等，以防止火灾和爆炸事故。含镍的铍青铜不受磁铁吸引，因而可制造防磁零件。

4. 铍对人体的毒害

铍的化合物如氧化铍、氟化铍、氯化铍、硫化铍、硝酸铍等毒性较大，而金属铍的毒性相

对比较小些。

铍进入人体后，难溶的氧化铍主要存储在肺部，可引起肺炎。可溶性的铍化合物主要存储在骨骼、肝脏、肾脏和淋巴结等处，它们可与血浆蛋白作用，生成蛋白复合物，引起脏器或组织的病变而致癌。铍从人体组织中排泄出去的速度极其缓慢，因此，接触铍及其化合物时要格外小心。

5.2.3 铍的化合物

1. 氧化铍

铍在氧气中燃烧，或铍的碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物加热分解，都可以得到白色粉末状的氧化铍 BeO，它的熔点为 2 803K，难溶，可用做耐高温材料。

BeO 是共价型的，并具有 4∶4 的硫化锌(闪锌矿型)结构(图 5.1)。

BeO 不溶于水，但能溶于酸生成铍盐，也能溶于碱生成铍酸盐。BeO 是两性氧化物。

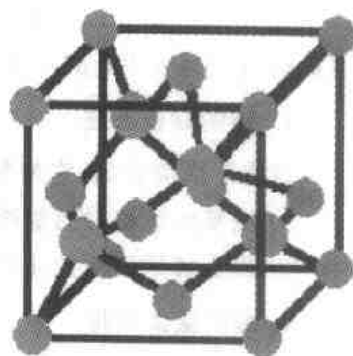
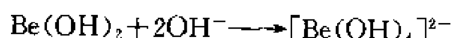


图 5.1 BeO 的结构

2. 氢氧化铍

氢氧化铍 $Be(OH)_2$ 是白色固体，在水中溶解度较小(293K 为 $8\times10^{-6}g\cdot dm^{-3}$)，它是两性氢氧化物，在强碱性溶液中生成 $[Be(OH)_4]^{2-}$ 离子：



$$Be(OH)_2+2OH^- \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$$

3. 氢化铍

Be 不能与 H_2 直接化合生成氢化铍，但用氢化铝锂 $Li[AlH_4]$ 还原氯化铍可以制得氢化铍。

氢化铍是共价型化合物，并且是多聚的$(BeH_2)_n$。多聚的$(BeH_2)_n$是固体，它的结构类似于乙硼烷的结构，在两个 Be 原子之间形成了氢桥键(图 5.2)。

每个 Be 原子同四个 H 原子相联结，每个 H 原子生成两个键。由于 Be 原子只有 2 个价电子，因而在氢化铍中没有足够的电子去形成正常的电子对键(即两个原子之间共用两个电子)。氢化铍是缺电子化合物。因此在 Be--H—Be 桥状结合中，生成“香蕉形”的三中心两电子键。这是一个簇状化合物。

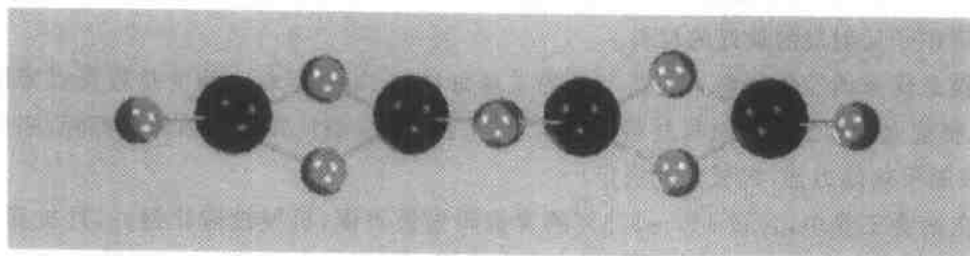
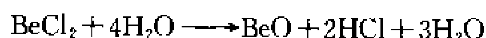


图 5.2 多聚的氢化铍$(BeH_2)_n$

4. 氯化铍

氯化铍是共价型化合物，在空气中会吸潮并由于水解而发烟：



$$BeCl_2+4H_2O \longrightarrow BeO+2HCl+3H_2O$$

氯化铍能升华并且不传导电流。无水氯化铍是聚合型的$(BeCl_2)_n$，像多聚的$(BeH_2)_n$ 一样，

表现有三中心键和能结合成簇群。氯化铍蒸气含有 $BeCl_2$ 单分子和二聚物$(BeH_2)_2$。

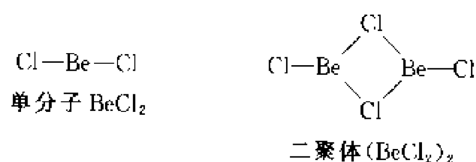


图 5.3 单分子 $BeCl_2$ 和二聚体$(BeCl_2)_2$

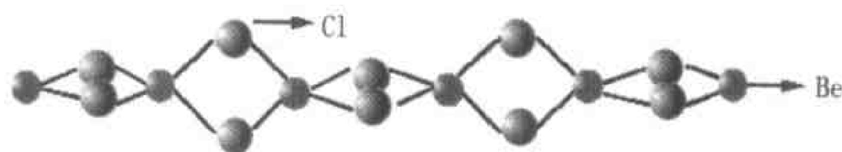


图 5.4 链状多聚二氯化铍

5. 铍的配合物

由于铍是缺电子原子，它的卤化物是路易斯酸，容易与电子对给予体形成配合物或加合物，因此铍能生成许多配合物。

1923 年美国物理化学家路易斯提出酸碱电子理论，他认为：凡是可以接受电子对的物质皆称为酸，凡是可以给出电子对的物质皆称为碱。酸是电子对接受体，碱是电子对给予体。

例如氟化铍 BeF_2 很容易同额外的 F^- 离子配位生成四氟合铍酸根配离子$[BeF_4]^{2-}$，Be 在配合物中是 4 配位的，Be 原子采取 sp^3 杂化，$[BeF_4]^{2-}$配离子是四面体构型(图 5.5)。

铍还能生成许多稳定的螯合物。例如将氢氧化铍与醋酸一起蒸发，就生成了碱性醋酸铍 $Be_4O(CH_3COO)_6$。这是一个共价化合物，其中 4 个 Be 原子包围着一个中心 O 原子，6 个醋酸根 Ac^- 则沿着四面体的 6 条棱边而排布(图 5.6)。这个配合物是共价的，并且能够被蒸馏，可用于铍的提纯。

在铍的其他螯合物中(如草酸铍盐、萘酚配合物和乙酰丙酮配合物等)，铍原子都以四面体形式被包围着。铍的化合物有极高的毒性，就是由于它们有极高的溶解度和它们很容易形成配合物所致。

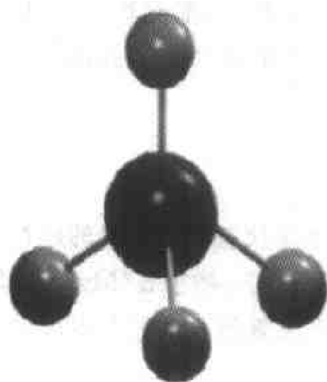


图 5.5 $[BeF_4]^{2-}$

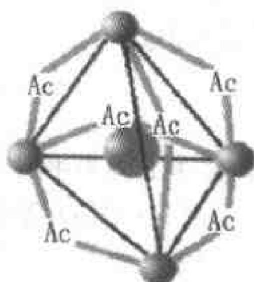


图 5.6 $Be_4O(Ac)_6$

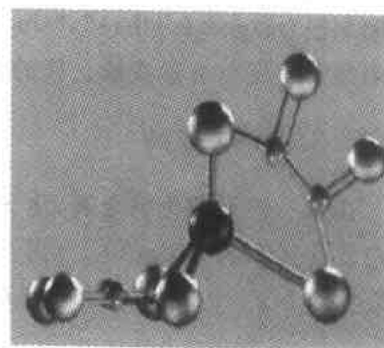


图 5.7 $[Be(OX)_2]^{2-}$

5.2.4 铍与铝的相似性

在周期表中，铍与第ⅢA族中的铝处于对角线位置，它们的性质十分相似。

①标准电极电势相近：都是活泼金属。

$$\varphi^{\ominus}_{A}(Be^{2+}/Be)=-1.7V \qquad \varphi^{\ominus}_{A}(Al^{3+}/Al)=-1.6V$$

②都是亲氧元素，金属表面易形成氧化物保护膜，都能被浓 HNO_3 钝化。

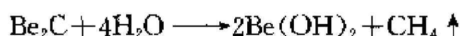
③均为两性金属。氢氧化物也均呈两性。

④氧化物 BeO 和 Al_2O_3 都具有高熔点、高硬度特性。

⑤$BeCl_2$ 和 $AlCl_3$ 都是缺电子的共价型化合物，通过桥键形成聚合分子。

⑥铍盐、铝盐都易水解，水解显酸性。

⑦Be_2C 像 Al_4C_3 一样，水解时产生甲烷。



$$Be_2C+4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2+CH_4\uparrow$$



$$Al_4C_3+12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3+3CH_4\uparrow$$

尽管 Be 和 Al 有许多相似的化学性质，但两者在人体内的生理作用极不相同。人体能容纳适量的铝，却不能有极微量的铍，人吸入少量的 BeO，就有致命的危险。

§5.3 镁

5.3.1 镁的发现简史

镁和钙同钾和钠一样，是地壳中分布最广的一些元素。但由于它们的化学活泼性和钾、钠相近，不容易把它们的单质从化合物中分离出来，因此长期以来化学家们不能肯定它们作为元素存在。只是在电池发明以后，化学家们才得到了分解活泼元素化合物的武器。利用电解的方法分离出它们的单质后，它们才作为元素被确定下来。

1808 年 5 月，英国化学家戴维(Davy H.，1778～1829)电解汞和氧化镁的混合物，得到镁汞齐，将镁汞齐中的汞蒸馏后，就得到了银白色的金属镁。

镁的英文名称为 Magnesium，它取自希腊文，原意是“美格尼西亚”，因为在希腊的美格尼西亚城附近当时盛产一种名叫苦土的镁矿(就是氧化镁)，古罗马人把这种矿物称为“美格尼西·阿尔巴(magnesia alba)”，“alba”的意思是“白色的”，即“白色的美格尼西亚”。我国则根据这个词的第一音节音译成镁。镁的元素符号为 Mg。

5.3.2 单质镁

镁是一种银白色的金属，化学性质活泼，在自然界中从不以单质状态存在。镁的矿物主要有白云石 $CaCO_3\cdot MgCO_3$、光卤石 $KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$、菱镁矿 $MgCO_3$、橄榄石 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 和蛇纹石 $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$。镁在地壳中的含量约为 2.1%，在已发现的百余种元素中居第八位。

海水中含镁约 0.13%，每立方米的海水中约含 1.04kg 镁。大量的镁以氯化物和硫酸盐形式存在于海水中。1971 年世界镁产量有一半以上是以海水为原料生产的。

镁也存在于植物中，是叶绿素的主要成分。镁还存在于人体细胞中。在糖类代谢过程中，镁是酶反应的催化剂。

1. 物理性质

镁是轻金属，密度为1.74g/cm³，熔点922K，沸点1 363K，硬度2.0，比同族的其他碱土金属都高。

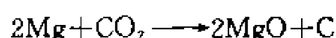
镁具有优良的切削加工性能，可铸造、锻造，加工成各种形状的型材。在冶金中制备密度小、硬度大、韧性高的镁铝合金(含镁10%～30%)和电子合金(含镁90%，其余为铝、锌、锰)，大量用于制造飞机和汽车，是重要的国防金属。

2. 化学性质

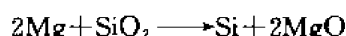
从镁的电负性(1.31)和标准电极电势(−2.36V)看，它是一个比较活泼的金属，它的化学性质主要表现在以下几个方面：

①不论在固态或在水溶液中，镁都具有较强的还原性，是常用的还原剂。例如：

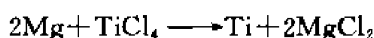
高温下，金属镁能夺取某些氧化物中的氧，着火的镁条能在CO_2中继续燃烧，把CO_2还原成C：



镁可以使SiO_2还原成单质硅：

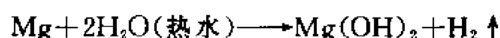


镁可还原四氯化钛为金属钛：

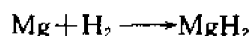


目前就是利用镁、钙等作还原剂，在真空或稀有气体保护下生产某些稀有金属。

镁应该很容易与水反应，但由于表面生成氧化膜，因此镁不与冷水作用。但镁能将热水分解放出氢气：



②金属镁能与大多数非金属和几乎所有的酸(只有铬酸和氢氟酸除外)反应。例如镁在加压下与氢直接合成氢化镁，具有金红石结构：



镁在空气中燃烧时射出耀眼的白光，生成氧化镁：



③在醚的溶液中，镁能与卤化烃或卤代芳烃作用，生成有名的格氏试剂(Grignardreagent)：



格氏试剂是有机化学中用途最广的试剂。

④镁具有生成配位化合物的明显倾向。镁的最重要配合物是叶绿素，它是一种能够制造糖类的绿色植物色素，一切生命归结到底都要依靠这个配合物。



在这个配合物中，镁处在一个叫做卟啉的平面有机环系统的中心，其中有四个杂环氮原子与镁结合着。

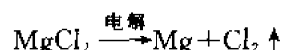
镁的水合离子$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$是六配位的。镁在水溶液中的配合物大多是由含氧配体构成的，例如乙二胺四乙酸与镁的配合物$[Mg(EDTA)]^{2-}$，它常用于分析化学中。

3. 制备方法

金属镁的制备方法有：

①熔融电解法

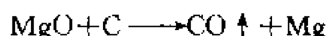
电解熔融的无水氯化镁，适用于从海水中提取镁：



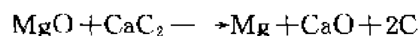
$$MgCl_2 \xrightarrow{电解} Mg + Cl_2\uparrow$$

②热还原法

将白云石分解为氧化镁，再用碳或碳化钙还原：



$$MgO + C \longrightarrow CO\uparrow + Mg$$



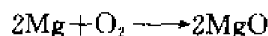
$$MgO + CaC_2 \longrightarrow Mg + CaO + 2C$$

5.3.3 氧化镁

MgO 俗称苦土，是一种白色粉末状固体。其熔点 3 125K，沸点 3 873K，密度 3.58g/cm³（298K），硬度 6.50。MgO 对水呈一定惰性，特别是高温煅烧后的 MgO 难溶于水。MgO 可溶于酸。

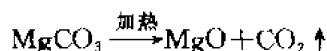
MgO 的制备方法有：

①金属镁在高温下燃烧：

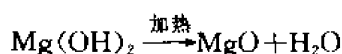


$$2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$$

②工业上一般通过煅烧碳酸镁或氢氧化镁来生产氧化镁：



$$MgCO_3 \xrightarrow{加热} MgO + CO_2\uparrow$$



$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{加热} MgO + H_2O$$

煅烧温度在 923K 左右制成的为轻质 MgO，煅烧温度在 1 923K 以上时制成的为重质 MgO。

MgO 大量用于耐火材料、金属陶瓷、电绝缘材料，轻质 MgO 与 $MgCl_2$ 或 $MgSO_4$ 溶液混合后可制成镁质水泥。医疗上用 MgO 作抗酸药和轻泻药，常与易致便秘的 $CaCO_3$ 配合应用。在水处理、人造纤维织物加工、造纸、催化剂生产等方面，MgO 都有重要应用。

5.3.4 氢氧化镁

碱土金属的氢氧化物都是白色固体，置于空气中就吸水潮解，其中 $Ca(OH)_2$ 就是常用的干燥剂。碱土金属氢氧化物在水中的溶解度比碱金属氢氧化物要小得多。从表 5.2 中数据看，从 Be 到 Ba，其氢氧化物的溶解度依次递增，它们的碱性也依次递增。$Be(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 是难溶的氢氧化物。$Be(OH)_2$ 是两性氢氧化物，$Mg(OH)_2$ 属于中强碱，其余均属于强碱。

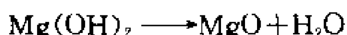
表 5.2 碱土金属氢氧化物的某些性质

性质 \ 物质	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
颜色	白	白	白	白	白
熔点(K)	脱水分解	脱水分解	脱水分解	脱水分解	脱水分解
水中溶解度($mol \cdot dm^{-3}$)(293K)	8×10^{-5}	5×10^{-4}	1.8×10^{-2}	6.7×10^{-2}	2×10^{-1}
酸碱性	两性	中强碱	强碱	强碱	强碱

表 5.3 碱金属和部分碱土金属的焰色

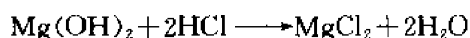
离子	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
焰色	红	黄	紫	紫红	紫红	紫红	洋红	黄绿
波长(nm)	670.8	589.6	404.7	629.8	459.3	616.2	707.0	553.6

$Mg(OH)_2$ 的密度为 2.36g/cm³，加热至 623K 即脱水分解：

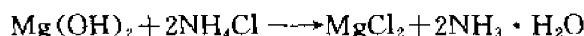


$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O$$

$Mg(OH)_2$ 易溶于酸或铵盐溶液：



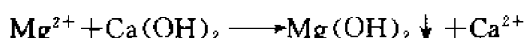
$$Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O$$



$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O$$

这一反应可应用于分析化学中。

将海水和廉价的石灰乳反应，可以得到 $Mg(OH)_2$ 沉淀(亦称氧化镁乳)：



$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + Ca^{2+}$$

$Mg(OH)_2$ 的乳状悬浊液在医药上用作抗酸药和缓泻剂。

5.3.5 镁　盐

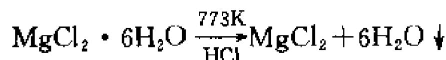
1. 氯化镁 $MgCl_2$

无水 $MgCl_2$ 的熔点 987K，沸点 1 685K。氯化镁通常含有 6 个分子的结晶水，为无色、易潮解的六水合物 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$，加热时即水解生成碱式氯化镁：



$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow Mg(OH)Cl + HCl + 5H_2O$$

若制备无水 $MgCl_2$，需要在干燥的氯化氢气流中加热脱水后得到：



$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow[HCl]{773K} MgCl_2 + 6H_2O \downarrow$$

$MgCl_2$ 主要用作电解生产金属镁的原料，$MgCl_2$ 溶液与 MgO 混合而成坚硬耐磨的镁质水泥。

2. 硫酸镁 $MgSO_4$

$MgSO_4$ 是白色粉末，密度 2.66g/cm³，加热到 1 397K 分解。在自然界中，硫酸镁以苦盐 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和硫镁矾矿 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 的形式存在。

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 易溶于水，它不仅是著名的泻药，而且对降低血压也有显著作用。

硫酸镁用作印染的媒染剂、造纸的填充剂和防火织物的填料等。

3. 碳酸镁 $MgCO_3$

$MgCO_3$ 是白色粉末状固体，密度 2.958g/cm³，在自然界以菱镁矿的形式存在，是镁的重要来源。$MgCO_3$ 的热稳定性较差，加热到 623K 即分解：



$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2 \uparrow$$

$MgCO_3$ 溶于稀酸，不溶于水，但溶于含有 CO_2 的水中生成 $Mg(HCO_3)_2$：



$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Mg(HCO_3)_2$$

天然水中常含有可溶性的 $Mg(HCO_3)_2$ 和 $Ca(HCO_3)_2$，这种水叫暂时硬水。烧开水时，原先溶解在水里的碳酸氢盐沉淀下来成为锅垢：



$$Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow MgCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$



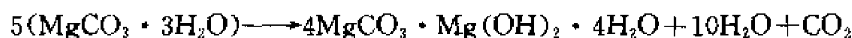
$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$

锅炉里的锅垢不仅浪费燃料，还会因传热不良而引起锅炉爆炸。所以锅炉用水一定要把硬水软化了再用。软化水可加入苏打(Na_2CO_3)煮沸，也可以用离子交换树脂。

市售产品一般为碱式碳酸镁 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$，其制备方法是：



$$Mg(OH)_2 + CO_2 + 2H_2O \longrightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O$$



$$5(MgCO_3 \cdot 3H_2O) \longrightarrow 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O + 10H_2O + CO_2$$

碳酸镁或碱式碳酸镁可用作耐火材料，锅炉和管道的保温材料，橡胶、化妆品等的添加剂。

4. 离子型盐溶解度的一般规律

氯化镁、硝酸镁、硫酸镁、铬酸镁、氯酸镁、高氯酸镁、醋酸镁等易溶于水，而碳酸镁、磷酸镁、草酸镁等是难溶的。

表 5.4 碱土金属某些难溶化合物的溶度积

	OH^-	F^-	SO_4^{2-}	CrO_4^{2-}
Be^{2+}	1.6×10^{-26}	—	—	—
Mg^{2+}	8.9×10^{-12}	8×10^{-8}	—	—
Ca^{2+}	1.3×10^{-6}	1.7×10^{-10}	2.4×10^{-5}	7.1×10^{-4}
Sr^{2+}	3.2×10^{-4}	8×10^{-10}	8×10^{-7}	3.6×10^{-5}
Ba^{2+}	5×10^{-3}	2.4×10^{-5}	1×10^{-10}	8.5×10^{-11}

表 5.5 碱金属氟化物、碘化物的溶解度 (mol/dm^3)

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	0.1	1.1	15.9	12.5	24.2
I^-	12.2	11.8	8.6	7.2	2.8

离子型盐溶解度的一般规律是：

①离子的电荷小、半径大的盐往往是易溶的。例如碱金属离子的电荷比碱土金属小，半径比碱土金属大，所以碱金属的氟化物比碱土金属氟化物易溶。

②阴离子半径较大时，盐的溶解度常随金属的原子序数的增大而减少。例如 I^-、SO_4^{2-}、CrO_4^{2-} 半径较大，它们的盐的溶解度按锂到铯、铍到钡的顺序基本减小。

③阴离子半径较小时，盐的溶解度常随金属的原子序数的增大而增大。例如 F^-、OH^- 的半径较小，其盐的溶解度按锂到铯、铍到钡的顺序基本增大。

④一般来讲，盐中正、负离子半径相差较大时，其盐的溶解度较大。相反，盐中正、负离子半径相近时，其溶解度较小。

5.3.6 镁与锂性质的相似性

镁与第ⅠA主族的锂在周期表中处于对角线位置，呈现出对角线相似性。镁与锂性质上的相似性表现在以下几点：

①镁与锂在过量的氧气中燃烧，不形成过氧化物，只生成正常的氧化物。

②镁和锂的氢氧化物在加热时都可以分解为相应的氧化物。

③镁和锂的碳酸盐均不稳定，热分解生成相应的氧化物并放出二氧化碳气体。

④镁和锂的某些盐类如氟化物、碳酸盐、磷酸盐等及氢氧化物均难溶于水。

⑤镁和锂的氧化物、卤化物共价性较强，能溶于有机溶剂中，如溶于乙醇中。

⑥镁离子和锂离于的水合能力均较强。

在周期表中某一元素的性质和它左上方或右下方的另一元素性质的相似性，称为对角线规则。这种相似性比较明显地表现在锂和镁、铍和铝、硼和硅三对元素之间。

对角线规则可以用离子极化的观点粗略说明：处于对角线的元素在性质上的相似性，是由于它们的离子极化力相近所致。离子极化力的大小取决于它的半径、电荷和结构。例如锂离子和钠离子虽属同一族，离子电荷相同，但是前者半径较小，并且Li^+具有π电子结构，所以它的极化力比Na^+强得多，因而使锂的化合物与钠的化合物在性质上差别较大。由于Mg^{2+}的电荷较高，半径又小子钠离子，它的极化力与锂离子接近，于是Mg^{2+}便与它左上方的锂离子在性质上显示出相似性。由此可见，对角线关系是物质的结构和性质内在联系的一种具体表现。

§5.4 钙

5.4.1 钙的发现简史

钙和镁与钾和钠一样，是地壳中分布最广的一些元素。它和镁一样，也是在电池发明以后，才被作为元素确定下来的。

1808年5月，英国化学家戴维电解石灰与氧化汞的混合物，得到钙汞合金，将合金中的汞蒸馏后，就获得了银白色的金属钙。

钙的英文名称为Calcium，它源于拉丁文中表示生石灰的一词“Calx”。因为戴维首次从石灰中取得钙，他为它命名时，在“Calx”词后面加上通常用子金属的后缀“-ium”，将新元素命名为“Calcium”，意思是“从石灰中得到的金属”。我国则根据这个词的第一音节音译成“钙”。钙的元素符号为Ca。

5.4.2 单质钙

钙在地壳中的含量为3.64%，仅次于氧、铝、硅、铁。钙以化合物形式广泛存在于自然界中，钙的矿物主要有石灰石$CaCO_3$、方解石$CaCO_3$、冰洲石$CaCO_3$、大理石$CaCO_3$、白云石$MgCO_3 \cdot CaCO_3$、萤石CaF_2、石膏$CaSO_4 \cdot 2H_2O$、磷灰石$Ca_5(PO_4)_3F$等。

在动物骨骼、牙齿、蛋壳、珍珠、珊瑚、海生动物体和许多土壤中都含有钙，$CaCl_2$在海水中占0.15%。

1. 物理性质

钙是银白色金属，密度$1.559 g \cdot cm^{-3}$，熔点1 112K，沸点1 757K，硬度1.5，钙属于轻金属，它的密度和硬度均比镁低。

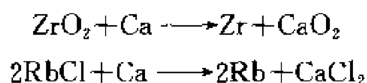
2. 化学性质

从钙的电负性(1.00)和标准电极电势($\varphi=-2.87V$)看，钙是个活泼的金属，它的化学性质主要表现在：

①Ca不论在固态或水溶液中都具有很强的还原性，是与钠、镁一样常用的还原剂。

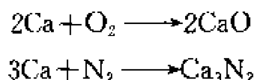
例如：

(a)高温下，钙能夺取氧化物中的氧或氯化物中的氯：



$$ZrO_2+Ca \longrightarrow Zr+CaO_2$$
$$2RbCl+Ca \longrightarrow 2Rb+CaCl_2$$

(b)钙在空气中能与氧气和氮气缓慢作用形成一层氧化物和氮化物的保护膜。在空气中燃烧生成 Ca_3N_2 和 CaO：



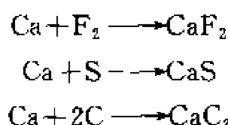
$$2Ca+O_2 \longrightarrow 2CaO$$
$$3Ca+N_2 \longrightarrow Ca_3N_2$$

(c)Ca 与冷水作用缓慢，与热水剧烈反应放出氢气：



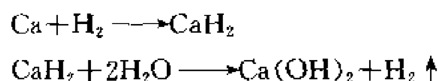
$$Ca+2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+H_2\uparrow$$

(d)Ca 能与卤素直接作用，加热时与 S、N_2、C 作用，生成卤化物、硫化物、氮化物和碳化物：



$$Ca+F_2 \longrightarrow CaF_2$$
$$Ca+S \longrightarrow CaS$$
$$Ca+2C \longrightarrow CaC_2$$

(e)钙与氢气在加热反应下生成 CaH_2，它遇水放出氢气，是一种常用的、方便的氢气发生剂：



$$Ca+H_2 \longrightarrow CaH_2$$
$$CaH_2+2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+H_2\uparrow$$

②Ca 与浓氨水作用形成 $Ca(NH_3)_6$，这是一种有金属光泽的高导电性固体。

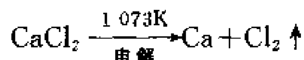
3. 生物活性

钙是人体必需的生命元素。所有的植物都含有一定量的钙。动物体内的钙不仅以磷酸钙形式参加骨骼和牙齿的组成(磷酸钙在人体内的总含量约为体重的 3%)，而且参与新陈代谢。人体一昼夜约需 0.1g 钙。人体钙的主要来源是食物，特别是牛奶和奶制品。人体内钙的不足或过量都会影响健康，缺少钙会引起佝偻病，尤其对婴幼儿的健康成长很有影响。

4. 制备方法

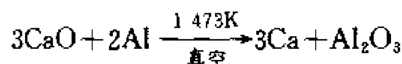
金属钙的制备方法有：

①电解熔融氯化钙：



$$CaCl_2 \xrightarrow[\text{电解}]{1\,073K} Ca+Cl_2\uparrow$$

②用金属铝在真空和 1 473K 温度下还原石灰：



$$3CaO+2Al \xrightarrow[\text{真空}]{1\,473K} 3Ca+Al_2O_3$$

还原法成本低，目前正在代替电解法而成为制钙的主要方法。

5.4.3 氧化钙和氢氧化钙

1. 氧化钙

氧化钙是白色粉末状固体，含有杂质时为灰白色，熔点 2 887K，沸点 3 123K，密度 3.25～3.38g·cm^{-3}，硬度 4.5。

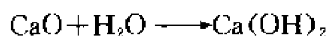
工业品氧化钙俗称石灰或生石灰，是由煅烧石灰石 $CaCO_3$ 而得：



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO+CO_2\uparrow$$

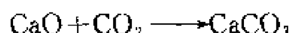
CaO 的化学性质主要表现在：

①CaO 具有吸水性，可用作干燥剂。与水激烈反应，放出大量的热，生成氢氧化钙：



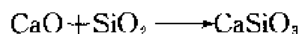
$$CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

②CaO 是碱性氧化物，易溶于酸，露置于空气中会渐渐吸收 CO_2 气而成碳酸钙：



$$CaO+CO_2 \longrightarrow CaCO_3$$

在高温下，CaO 能与酸性氧化物 SiO_2 作用：



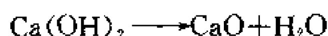
$$CaO+SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

CaO 与 P_2O_5 也有类似反应，可用于炼钢时除去杂质磷。

石灰主要用作建筑材料、耐火材料，还可用作干燥剂，特别是用作氨的干燥剂。

2. 氢氧化钙

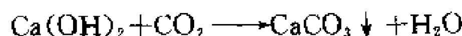
$Ca(OH)_2$ 是疏松的白色粉末，密度 $2.24g\cdot cm^{-3}$，在 853K 时脱水成为氧化钙：



$$Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO+H_2O$$

$Ca(OH)_2$ 微溶于水，在水中的溶解度 $1.8\times10^{-2}mol\cdot dm^{-3}$(293K)。$Ca(OH)_2$ 的溶解度随温度升高而减小，例如：293K 时，每 100g 水溶解 0.166g 的氢氧化钙；373K 时，100g 水只溶解 0.08g。$Ca(OH)_2$ 具有较强的碱性，属于强碱。

$Ca(OH)_2$ 溶液能吸收空气中的 CO_2 气生成碳酸钙沉淀：



$$Ca(OH)_2+CO_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+H_2O$$

工业品 $Ca(OH)_2$ 俗称熟石灰或消石灰，其澄清的水溶液(即饱和溶液)称为石灰水。$Ca(OH)_2$与水组成的乳状的悬浊液称为石灰乳，可用于消毒杀菌。由于氢氧化钙价格低廉，来源充足，并具有较强的碱性，因而生产上常用来调节溶液的 pH 值或沉淀分离某些物质。工业上常用的是它的悬浮液即石灰乳。

5.4.4 钙 盐

1. 碳酸钙 $CaCO_3$

$CaCO_3$ 是白色晶体或粉状固体，密度 $2.7\sim2.93g\cdot cm^{-3}$，它是天然存在的石灰石、大理石和冰洲石的主要成分。它的化学性质主要表现在以下几个方面：

①$CaCO_3$ 加热到 1 098K 左右开始分解，生成氧化钙和二氧化碳气：

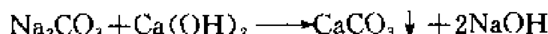


$$CaCO_3 \longrightarrow CaO+CO_2\uparrow$$

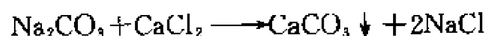
②将二氧化碳通入石灰水，或碳酸钠溶液与石灰水反应，或碳酸钠溶液与氯化钙溶液反应，都可以得到碳酸钙沉淀：



$$CO_2+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+H_2O$$



$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+2NaOH$$



$$Na_2CO_3+CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+2NaCl$$

③$CaCO_3$ 不溶于水，但溶于含有二氧化碳的水中，生成碳酸氢钙 $Ca(HCO_3)_2$：



$$CaCO_3+CO_2+H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

这种溶有碳酸氢钙的天然水称为暂时硬水，遇热时二氧化碳被驱出，又生成碳酸钙沉淀：



$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow+CO_2\uparrow+H_2O$$

石灰岩溶洞的形成就是这个道理。岩石中的碳酸钙被地下水(含有二氧化碳的水)溶解后再沉淀出来，就形成了钟乳石和石笋。

碳酸钙易溶于酸，生成盐和二氧化碳气，例如溶于盐酸：



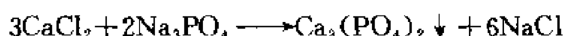
$$CaCO_3+2HCl \longrightarrow CaCl_2+H_2O+CO_2\uparrow$$

天然碳酸钙用于建筑材料，如作水泥、石灰、人造石等，还用于做陶瓷、玻璃等的原料。沉淀的碳酸钙用作医药上的解酸剂。

2. 磷酸钙 $Ca_3(PO_4)_2$

$Ca_3(PO_4)_2$ 又称磷酸三钙，为白色晶体或无定形粉末，密度 $3.14g \cdot cm^{-3}$，熔点 1 943K。自然界存在的磷酸钙是 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 矿。

$Ca_3(PO_4)_2$ 可由 $CaCl_2$ 与 Na_3PO_4 作用而制得：



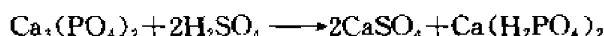
$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 6NaCl$$

$Ca_3(PO_4)_2$ 不溶于水和乙醇而溶于酸。工业上生产的磷酸就是用 $Ca_3(PO_4)_2$ 与硫酸作用而制得：



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

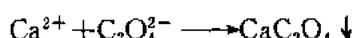
用硫酸处理 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 矿粉，可制得过磷酸钙。它是一种常用的水溶性磷肥，主要成分是 $Ca(H_2PO_4)_2$ 和无水 $CaSO_4$：



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

3. 草酸钙 CaC_2O_4

Ca^{2+} 离子与 $C_2O_4^{2-}$ 离子反应可以生成 CaC_2O_4 白色沉淀。



$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow CaC_2O_4 \downarrow$$

$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 的 $Ksp = 2.0 \times 10^{-9}$，草酸钙不溶于水，在定量分析中利用这一性质来检验或测定钙和草酸的含量。

4. 硫酸钙 $CaSO_4$

硫酸钙为白色固体，熔点 1 723K，密度 $2.69g \cdot cm^{-3}$，难溶于水（$CaSO_4$ 的 $Ksp = 2.4 \times 10^{-5}$），它的二水合物 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 俗称石膏或生石膏，加热脱水而生成熟石膏或烧石膏 $2CaSO_4 \cdot H_2O$ 或 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$：



$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow 2CaSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O$$

石膏是一种矿物，为单斜晶体，呈板状或纤维状，也有细粒块状的，呈淡灰、微红、浅黄或浅蓝色。

熟石膏粉末与水混合后有可塑性，但不久即硬化重新变成石膏。此过程放出大量热并膨胀，因此可用于铸造模型和雕塑。硫酸钙和石膏还可用于制造硫酸和水泥、油漆的白颜料、纸张的填料和豆腐的凝结剂。

5. 氟化钙 CaF_2

纯净的氟化钙是无色透明的晶体，可用于光学仪器材料。天然存在的 CaF_2 是萤石矿，一般萤石因含有微量杂质而略呈绿色或紫色，它是制备氟化氢（萤石与浓硫酸加热）和人造冰晶石的原料。



$$CaF_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{加热} CaSO_4 + 2HF \uparrow$$

6. 氯化钙 $CaCl_2$

氯化钙是白色晶体或块状物，熔点 1 055K，沸点 1 873K，密度 $2.15g \cdot cm^{-3}$（293K）。氯化钙极易溶于水，与水可以形成一、二、四、六水合物，它们存在的温度范围为：



$CaCl_2 \cdot 6H_2O$　　　　　$< 302K$

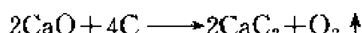
$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	302K～318K
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	318K～448K
$CaCl_2 \cdot H_2O$	>473K

无水氯化钙和它的水合物都是容易潮解的白色固体，是工业生产和实验室常用的干燥剂之一(但不能干燥氨气)。例如可用氯化钙水溶液浇洒道路来消尘。$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 与冰混合后可作制冷剂，如果以 1.44∶1 的质量比混合，则温度可降至 218K。无水氯化钙是电解法制备金属钙的原料。

7. 碳化钙 CaC_2

纯的碳化钙为无色晶体，密度 $2.22g \cdot cm^{-3}$(291K)，熔点 2 573K，能导电。工业品 CaC_2 俗称电石，由于含有游离碳而呈灰色。

电石是由生石灰(CaO)与焦碳(或无烟煤)混合，在电炉中煅烧制得：



$$2CaO+4C \longrightarrow 2CaC_2+O_2\uparrow$$

CaC_2 与水反应生成乙炔，因此电石是有机合成的重要原料。



$$CaC_2+2H_2O \longrightarrow C_2H_2\uparrow+Ca(OH)_2$$

8. 钙的焰色反应

参见 5.5.4 锶盐的焰色反应的相应内容。

9. 离子型盐溶解度的一般规律

钙的硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、醋酸盐等是易溶的。卤化物中除氟化钙外，也是易溶的。它的碳酸盐、磷酸盐、草酸盐、硫酸盐和铬酸盐等都是难溶的(参见镁的相关内容)。

§5.5 锶

5.5.1 锶的发现简史

锶的发现是从一种矿石开始的。大约在 1787 年间，在苏格兰的斯特郎廷(Strontian)地方的铅矿里采得一种矿石，多数化学家认为它是毒重石——碳酸钡。1790 年，英国医生克劳福德(Crawford A.，1748～1795)研究了这一矿石，确定是一种新的"土"。新"土"的氯化物不同于氯化钡。克劳福德第一个区别出自然界中存在的碳酸锶与碳酸钡不同。他把这种新土定名为锶土(氧化锶)Strontia。1792 年英国化学家霍普(Hope T.C.，1766～1844)则进一步指出重土(氧化钡)在火焰中产生绿色，而锶土在火焰中产生鲜艳的红色。他用焰色反应鉴别出锶。

直到 1808 年，英国化学家戴维用电解的方法首先电解氧化锶和氧化汞的混合物，然后从制得的锶汞齐中蒸去汞，最后得到了银球状的纯金属锶。

锶的英文名称为 Strontium，是为了纪念它的初始发现地"斯特郎廷(Strontian)"。它的元素符号为 Sr。中译名则根据其第一个音节音译成锶。

5.5.2 单质锶

锶是一种活泼金属。在自然界中，锶的主要矿石是天青石 $SrSO_4$ 和菱锶矿 $SrCO_3$。由于钙、锶离子的化学性质相似，因而在石灰石、白云石和盐卤中都含有微量锶。锶在地壳中的含量为 0.02%。锶还在动植物中与钙同时存在。

1. 物理性质

金属锶的密度($2.54g\cdot cm^{-3}$)比Be、Mg、Ca都高,熔点为1 042K,沸点为1 657K,硬度为1.8。

金属锶的实际应用很少,锶的挥发性盐可作烟火、铁路照明灯。人工合成的钛酸锶可作宝石。放射性锶-90可以治疗骨癌。

2. 化学性质

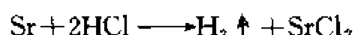
从锶的电负性(0.95)和标准电极电势值(−2.89V)看,它是一个很活泼的金属。它的化学性质主要有:

①锶具有很强的还原性,与冷水就能剧烈反应,放出氢气,生成$Sr(OH)_2$:



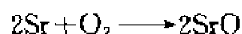
$$Sr+2H_2O \longrightarrow H_2\uparrow + Sr(OH)_2$$

②锶与酸猛烈反应,放出氢气并生成相应的盐:

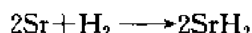


$$Sr+2HCl \longrightarrow H_2\uparrow + SrCl_2$$

③锶与卤素、氧、硫能迅速反应,分别生成卤化物、氧化物和硫化物。锶与氮、碳和氢在不同条件下也能直接化合,分别生成氮化锶、碳化锶和氢化锶:



$$2Sr+O_2 \longrightarrow 2SrO$$



$$2Sr+H_2 \longrightarrow 2SrH_2$$

④锶能溶于液氨生成六氨合锶$Sr(NH_3)_6$,它是一种带有金属光泽的固体,并具有高导电性。

⑤由于锶的化学性质活泼,因此要把它保存在煤油中。

3. 制备方法

金属锶的制备方法有:

①电解熔融的$SrCl_2$和KCl的混合物。

②真空下用Al还原SrO。

5.5.3 氧化锶和氢氧化锶

1. 氧化锶SrO

SrO是白色粉末状固体,是具有NaCl晶格的离子型化合物。

由于碱土金属离子带有两个正电荷,离子半径又较小,所以它们的氧化物的熔点、硬度都相当高。它们的氧化物的硬度从Be到Ba依次降低,熔点(除BeO外)也是依次降低。

表5.6 碱土金属氧化物的性质

性质 \ 氧化物	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
颜色	白	白	白	白	白
熔点(K)	2 803	3 125	2 887	2 693	2 191
硬度	9	6.5	4.5	3.8	3.3
离子间距(pm)	165	210	240	257	277
水合热($kJ\cdot mol^{-1}$)	14.2	40.6	65.2	81.2	105.4

根据这种特性,BeO和MgO常用来制造耐火材料和金属陶瓷。经过煅烧的BeO和MgO

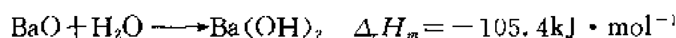
难溶于水，而 CaO、SrO 和 BaO 则可以与水猛烈反应而生成相应的氢氧化物并放出大量的热：



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \quad \Delta_r H_m = -65.2 kJ \cdot mol^{-1}$$



$$SrO + H_2O \longrightarrow Sr(OH)_2 \quad \Delta_r H_m = -81.2 kJ \cdot mol^{-1}$$



$$BaO + H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 \quad \Delta_r H_m = -105.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

由以上数据可以看出，碱土金属的氧化物和水反应放出的热从 Be 到 Ba 依次增大。

SrO 的制备方法有：

①金属锶在室温或加热下，能与氧气直接化合生成 SrO：



$$2Sr + O_2 \longrightarrow 2SrO$$

②碳酸锶或硝酸锶加热分解也可制得 SrO：



$$2Sr(NO_3)_2 \longrightarrow 2SrO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$



$$SrCO_3 \longrightarrow SrO + CO_2\uparrow$$

2. 氢氧化锶 $Sr(OH)_2$

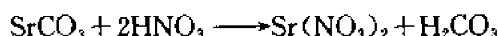
参见 5.3.4 氢氧化镁的相应内容。

5.5.4 锶 盐

1. 硝酸锶的焰色反应

$Sr(NO_3)_2$ 是一种白色晶体，熔点 843K，密度 $2.986 g \cdot cm^{-3}$，易溶于水，其溶解度随温度升高而显著增大。它微溶于乙醇。

将碳酸锶与硝酸作用并在 20℃ 时结晶，即得二水合硝酸锶 $Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$：



$$SrCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Sr(NO_3)_2 + H_2CO_3$$

$Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 受热即失去水分，燃烧时生成特征的洋红色火焰，用于制造焰火和铁路照明灯，是曳光弹的材料之一。

钙、锶、钡和碱金属的挥发性盐在无色火焰中灼烧时，电子被激发。当电子从较高能量级回到较低能量级时，便以光能的形式释放出能量，使火焰呈现特征的颜色，这就叫"焰色反应"。

利用焰色反应，可以根据火焰的颜色定性地鉴别这些元素的存在与否，但只可以鉴别单个离子。利用焰色反应，还可以制造各色焰火。例如：

红色焰火的简单配方：		绿色焰火的配方：	
$KClO_3$	34%	$Ba(ClO_3)_2$	38%
$Sr(NO_3)_2$	45%	$Ba(NO_3)_2$	40%
碳粉	10%	S	22%
镁粉	4%		
松香	7%		

2. 离子型盐溶解度的一般规律

锶的硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和醋酸盐等是易溶于水的，卤化物除氟化物外，也是易溶的。锶的碳酸盐、磷酸盐、草酸盐、硫酸盐、铬酸盐等都是难溶的（参看镁的相关内容）。

§5.6 钡

5.6.1 钡的发现简史

碱土金属的硫化物具有磷光现象，即它们在受到光的照射后，在黑暗中会继续发光一段时间。钡正是因这一特性而开始被人们发现的。

17 世纪，在意大利的波伦亚城(Bologna)有一个名叫卡仙罗拉(Casciarola)的鞋匠发现了当地出产的重晶石(硫酸钡)的磷光现象。这一发现引起了当时学者们的研究，于是重晶石就被称为“波伦亚石(Barium)”。

1779 年，瑞典化学家舍勒(Scheele K. W. ,1742～1786)首次证明了重晶石不是石膏(硫酸钙)，也不是方解石(碳酸钙)。他从重晶石中制备出一种新的土，称为 Baryta 重土(氧化钡)，明确指出重土和石灰(氧化钙)是不同的物质。一些化学家曾想把它分解，但都没有成功。

直到 1800 年意大利物理学家伏打(Volta A. , 1745～1827)发明电池后，重土才被分解。1808 年，英国化学家戴维(Davy H. ,1778～1829)电解氧化钡和氧化汞的混合物，首次获得了金属钡。

钡被称为 Barium，该词源于重晶石的名称。元素符号为 Ba，中译名为钡。

5.6.2 单质钡

钡在地壳中的含量为 0.05%，钡在自然界中存在的主要形式是难溶的碳酸盐和硫酸盐，如碳酸钡矿 $BaCO_3$ 俗称毒重石，硫酸钡矿 $BaSO_4$ 亦称重晶石。

1. 物理性质

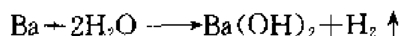
钡是银白色金属，有延展性，密度为 $3.5g \cdot cm^{-3}$，是碱土金属元素中除镭以外最重的一个金属。它的熔点 993K，沸点 1 913K。

2. 化学性质

从钡的电负性(0.89)和标准电极电势(−2.91V)看，它是碱土金属中最活泼的金属。它的化学性质主要表现在：

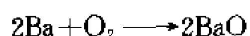
①钡具有很强的还原性，钡粉在潮湿空气中就能自燃，所以钡要保存在煤油中。

②钡与水猛烈反应，放出氢气并生成氢氧化钡：



$$Ba+2H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2+H_2\uparrow$$

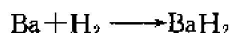
③钡与卤素和氧迅速反应，分别生成卤化钡和氧化钡。钡与氢、硫、氮和碳作用，分别生成氢化钡、硫化钡、氮化钡和碳化钡：



$$2Ba+O_2 \longrightarrow 2BaO$$



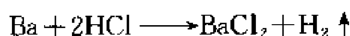
$$Ba+Cl_2 \longrightarrow BaCl_2$$



$$Ba+H_2 \longrightarrow BaH_2$$

④钡与液氨可形成六氨合钡 $Ba(NH_3)_6$，它是具有高导电性的固体。

⑤钡与稀酸作用，生成相应的盐并放出氢气：



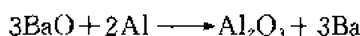
$$Ba+2HCl \longrightarrow BaCl_2+H_2\uparrow$$

⑥除难溶的硫酸钡外，所有钡的化合物都有毒。钡化合物中毒时，有呕吐、腹泻、内出血等症状，可服用硫酸镁溶液急救。

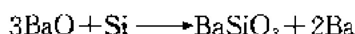
3. 制备方法

①电解熔融的氯化钡。

②在真空中，用 Al 或 Si 在 1 473K 还原 BaO 或 $BaCl_2$：

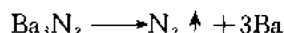


$$3BaO + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3Ba$$



$$3BaO + Si \longrightarrow BaSiO_3 + 2Ba$$

③钡的氮化物热分解：

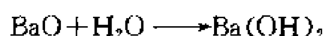


$$Ba_3N_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 3Ba$$

5.6.3 氧化钡

BaO 为白色固体，熔点 2 191K，密度 4.73～5.46g·cm^{-3}。天然产的氧化钡称为重土。BaO 有毒。

BaO 易溶于水，与水猛烈反应生成氢氧化钡并放出大量的热：



$$BaO + H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2$$

BaO 为碱性氧化物，易溶于酸，与酸性氧化物作用生成盐等。

BaO 在 773K～793K 时与 O_2 作用可生成过氧化钡 BaO_2：

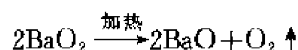


$$2BaO + O_2 \longrightarrow 2BaO_2$$

5.6.4 过氧化钡

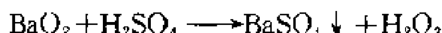
碱土金属除铍外均能生成含有过氧离子 O_2^{2-} 的过氧化物，其中 BaO_2 比较重要。

BaO_2 在高于 1 073K 时会分解放出氧气，利用这一性质可以制备氧气：



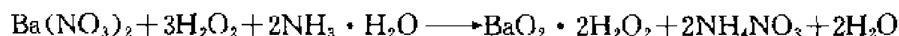
$$2BaO_2 \xrightarrow{加热} 2BaO + O_2\uparrow$$

BaO_2 与稀酸反应生成过氧化氢，这是实验室制备过氧化氢的方法：



$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

BaO_2 的制备方法除氧化钡在 773K～793K 时与氧气作用直接生成外，还有间接方法制备 BaO_2，即室温下以氨水为介质，使 $Ba(NO_3)_2$ 和 H_2O_2 作用：



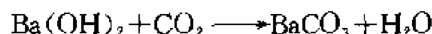
$$Ba(NO_3)_2 + 3H_2O_2 + 2NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow BaO_2 \cdot 2H_2O_2 + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

然后加热到 383K～388K，即脱去 H_2O_2 而得 BaO_2。BaO_2 可用作供氧剂、引火剂等。

5.6.5 氢氧化钡

$Ba(OH)_2$ 是白色固体，密度为 4.50g·cm^{-3}，溶于水，有毒。在水溶液中析出的结晶为 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$，它是白色晶体，熔点 351K，密度为 2.18g/cm^3。

$Ba(OH)_2$ 的碱性在碱土氢氧化物中是最强的，属于强碱，极易与空气中的二氧化碳作用生成碳酸钡：



$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O$$

$Ba(OH)_2$ 可用作定量分析的标准碱。

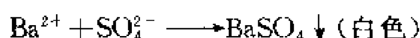
5.6.6 钡　盐

1. 硫酸钡 $BaSO_4$

$BaSO_4$ 是白色斜方晶体，密度 4.50g/cm^3(288K)，熔点 1 853K，其天然结晶产物称为"重

晶石”。

$BaSO_4$ 不溶于水、稀酸和乙醇，它是碱土金属硫酸盐中溶解度最小的($BaSO_4$ 的 $Ksp=1\times10^{-10}$)。利用这一性质，在无机化学和分析化学中常用 Ba^{2+} 离子来检验溶液中是否有 SO_4^{2-} 离子存在。例如在酸性介质中，滴加 $BaCl_2$ 溶液，若产生白色沉淀，则证明溶液中含有 SO_4^{2-} 离子。



$$Ba^{2+}+SO_4^{2-}\longrightarrow BaSO_4\downarrow(\text{白色})$$

$BaSO_4$ 在浓硫酸中会发生下列反应生成酸式盐而溶解：

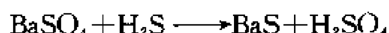


$$BaSO_4+H_2SO_4\longrightarrow Ba(HSO_4)_2$$

因此在浓硫酸中 $BaSO_4$ 沉淀得不完全。

$BaSO_4$ 难溶于水，它是钡盐中唯一没有毒的一种。它能强烈阻止 X 射线，在医学上用于消化道的 X 射线造影检查。在为肠胃拍摄 X 光照片时，要先服用硫酸钡，半小时以后再拍摄，就能呈现肠胃的影像，帮助确诊病情。

$BaSO_4$ 的另一主要用途是作白色颜料“钡白”。钡白在空气中放久了依然是白皑皑的，不怕硫化氢的作用而变黑。因为生成的硫化钡也是白色的：



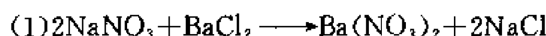
$$BaSO_4+H_2S\longrightarrow BaS+H_2SO_4$$

$BaSO_4$ 与 $ZnSO_4$ 的混合物叫作立德粉，或叫锌钡白，是白漆的原料。

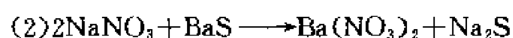
2. 硝酸钡 $Ba(NO_3)_2$

$Ba(NO_3)_2$ 又称钡硝石，无色晶体，熔点 865K，密度 3.24g/cm^3(296K)。$Ba(NO_3)_2$ 易溶于水，有毒。

工业上制取 $Ba(NO_3)_2$ 的方法有：



(1)$2NaNO_3+BaCl_2\longrightarrow Ba(NO_3)_2+2NaCl$



(2)$2NaNO_3+BaS\longrightarrow Ba(NO_3)_2+Na_2S$

硝酸钡在高温火焰中使火焰呈绿色，可用于制作绿色烟火、信号弹和信号灯。

3. 氯化钡 $BaCl_2$

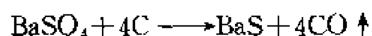
$BaCl_2$ 是白色晶体，熔点 1 235K，沸点 1 833K，有毒。$BaCl_2$ 易溶于水，在水溶液中析出的结晶是 $BaCl_2\cdot2H_2O$，密度为 3.097g/cm^3(297K)，加热到 394K 以上时失去全部结晶水。

氯化钡中的 Ba^{2+} 离子能与 SO_4^{2-} 发生沉淀反应，常用它分离和鉴定 SO_4^{2-}。氯化钡还用于制造绿色信号灯和信号弹。

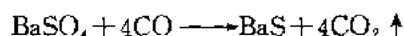
$BaCl_2\cdot2H_2O$ 是最重要的可溶性钡盐，从它出发可制备各种钡的化合物。可溶性钡盐对人、畜皆有毒，对人的致死量为 0.8g，因此使用时切忌入口。

由重晶石 $BaSO_4$ 为原料生产 $BaCl_2$ 的过程如下：

①将重晶石粉末与煤粉混合，然后在转炉中于 1 173K～1 473K 下进行还原焙烧，使难溶的 $BaSO_4$ 转化为易溶于水的化合物：



$$BaSO_4+4C\longrightarrow BaS+4CO\uparrow$$



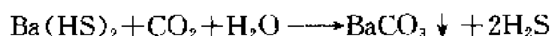
$$BaSO_4+4CO\longrightarrow BaS+4CO_2\uparrow$$

②用水浸取焙烧产物，BaS 水解转化为可溶性的化合物进入溶液：



$$2BaS+2H_2O\longrightarrow Ba(HS)_2+Ba(OH)_2$$

③通入 CO_2 气，使溶液酸化，即得碳酸钡：



$$Ba(HS)_2+CO_2+H_2O\longrightarrow BaCO_3\downarrow+2H_2S$$

④利用 $BaCO_3$ 可以制取各种钡盐，令其与盐酸反应，即可得 $BaCl_2$：



$$BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

4. 离子型盐溶解度的一般规律

钡的硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和醋酸盐等是易溶的，卤化物中除氟化钡外，也是易溶于水的。难溶的钡盐有碳酸盐、磷酸盐、草酸盐、硫酸盐和铬酸盐。其中 $BaSO_4$ 和 $BaCrO_4$ 是碱土金属硫酸盐和铬酸盐中溶解度最小的难溶盐($BaSO_4$ 的 $Ksp=1\times10^{-10}$，$BaCrO_4$ 的 $Ksp=8.5\times10^{-11}$)。

例如，Ba^{2+} 与重铬酸盐 $Cr_2O_7^{2-}$ 作用，可生成 $BaCrO_4$ 的黄色沉淀：



$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

钡的难溶盐(硫酸钡除外)大都能溶于稀的强酸溶液，如盐酸中：



$$2BaCrO_4 + 2H^+ \longrightarrow 2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

在碱土金属的盐类中有不少是难溶的，这是它们区别于碱金属盐类的特点之一(参看镁的相关内容)。

§5.7 镭

1898 年居里夫妇从沥青铀矿中发现钍也有放射性以后，用分光镜检查放射性氯化钡时，在光谱紫外区域发现一条新线，最后获得白色的镭。经过几年努力，他们于 1902 年从 2 000kg 铀的废矿渣中分离出 100mg 纯的氯化镭。

该元素的名称 Radium 是从拉丁文 Radius(射线)一词衍生而来。Radium 的中文译名为镭，元素符号为 Ra。

第6章 ⅢA族元素

§6.1 ⅢA族元素通性

第ⅢA族包括硼、铝、镓、铟和铊五种元素，统称为硼族元素。其中除硼是非金属元素外，铝、镓、铟和铊都是金属元素，且其金属性随着原子序数的增加而增强。

硼族元素原子的价电子层结构是ns^2np^1，它们的一般氧化数为+3，与它们的族数相一致。同其他主族元素一样，随着原子序数的递增，ns^2电子对趋于稳定，生成低氧化态(+1)的倾向随之加强。铊的+1氧化态很稳定，在化合物中具有较强的离子键特性。

硼族元素的共同特性有两点：

(1)+3氧化数的硼族元素仍然具有相当强的形成共价键的倾向。硼原子的原子半径较小，电负性较大，在周期系中的位置与碳相邻，这就决定了硼的共价性。

铝以下的各元素虽然都是金属，然而+3这一较高的氧化数以及镓、铟、铊的18电子层壳层的结构，也容易使原子间成键时表现为极性共价键。

(2)硼族元素的价电子层有4个原子轨道ns、np_x、np_y、np_z，但只有3个电子，在形成共价键时，价电子层未充满ns^2、np_x^2、np_y^2、np_z^0，比稀有气体构型缺少一对电子，np轨道是空的。因此，硼族元素的+3氧化数化合物叫做缺电子氧化物，它们还有很强的继续接受电子的能力。这种能力表现在分子的自聚合以及同电子对给予体形成稳定的配位化合物。

表6.1 硼族元素的性质

性质 \ 名称	硼	铝	镓	铟	铊
元素符号	B	Al	Ga	In	Tl
原子序数	5	13	31	49	81
相对原子质量	10.81	26.98	69.72	114.8	204.3
价电子层结构	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
主要氧化数	+3	+3	(+1),+3	+1,+3	+1,(+3)
共价半径(pm)	82	118	126	144	148
M^{3+}离子半径(pm)	20	50	62	81	95
第一电离势(kJ·mol^{-1})	800.6	577.6	578.8	558.3	589.3
第二电离势(kJ·mol^{-1})	2 427	1 817	1 979	1 821	1 971
第三电离势(kJ·mol^{-1})	3 660	2 745	2 963	2 705	2 878
电子亲合势E4(kJ·mol^{-1})	29	48	48	69	117
电负性(鲍林标度)	2.04	1.61	1.81(Ⅲ)	1.78	62(Ⅰ)，2.04(Ⅲ)

§6.2 硼

6.2.1 硼的发现简史

尽管人们很久以前就和硼打交道，如古代埃及制造玻璃时已使用硼砂作熔剂，古代炼丹家也使用过硼砂，但是硼酸的化学成分直到19世纪初仍是个谜。

1808年，英国化学家戴维在用电解的方法发现钾后不久，又用电解熔融的三氧化二硼的方法制得棕色的硼。同年法国化学家盖·吕萨克(Gray-Lussac，1778～1850)和泰纳尔(Thenard L. J.，1777～1857)用金属钾还原无水硼酸制得单质硼。

硼被命名为Boron，它的命名源自阿拉伯文，原意是"焊接"。说明古代阿拉伯人就已经知道了硼砂具有熔融金属氧化物的能力，在焊接中用作助熔剂。Boron的元素符号为B，中译名为硼。

6.2.2 单质硼

自然界中没有游离态的硼，硼主要以各种硼酸盐形式的矿存在，如常见的硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$、方硼石 $2Mg_3B_8O \cdot MgCl_2$、自硼钙石 $Ca_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$ 等。硼占地壳总质量的0.001%。

硼是人们很早就知道的元素之一，如古代炼丹家们就使用过硼砂，但硼化学的发展却是近几十年的事情。硼化学领域的广阔前景有可能与碳的化学(有机化学)相媲美。

单质硼有多种同素异形体，无定形硼为棕色粉末，晶体硼呈灰黑色。单质硼的硬度近似于金刚石，有很高的电阻，但它的导电率却随着温度的升高而增大。

1. 单质硼的结构

B原子的价电子结构是 $2s^22p^1$，它能提供成键的电子是 $2s^12p_x^12p_y^1$，还有一个 p 轨道是空的。B原子的价电子数少于价层轨道数，在成键时，价电子层未被充满，所以B原子是缺电子原子，容易形成多中心键。所谓多中心键就是指较多的原子靠较少的电子结合起来的一种离域的共价键。例如用一对电子将三个原子结合在一起，即称为三中心两电子键。

晶态单质硼有多种变体，它们都以 B_{12} 正二十面体为基本的结构单元。这个二十面体由12个B原子组成，20个接近等边三角形的棱面相交成30条棱边和12个角顶，每个角顶为一个B原子所占据。

由于 B_{12} 二十面体的连接方式不同，键也不同，因而形成的硼晶体类型也不同。我们仅介绍其中最普通的一种——α-菱形硼。

α-菱形硼是由 B_{12} 单元组成的层状结构，α-菱形硼晶格的俯视图和三中心键情况如图6.1所示。由图中可以清楚地看到，α-菱形硼晶体中既有普通的σ键，又有三中心两电子键。许多B原子的成键电子在相当大的程度上是离域的，这样的晶体属于原子晶体，因此晶态单质硼的硬度大，熔点高，化学性质也不活泼。

在α-菱形硼晶格中，每个二十面体通过处在腰部的6个B原子以三中心两电子键与在同一平面内的相邻的6个二十面体连接起来(图6.1中虚线三角形表示三中心两电子键，键长203pm)。这种二十面体组成的片层，层面结合靠的是二十面体的上下各3个B原子以6个正常的B—B共价键(即两中心两电子键，键长171pm)同上下两层的6个附近的二十面体相连

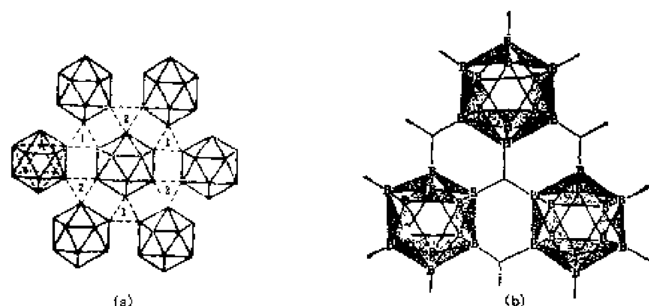


图 6.1　α-菱形硼的六方晶格的俯视图(a)和三中心键情况(b)
(图中标号为 1 的三中心键低于标号为 2 的三中心键)

接,3 个在上一层,3 个在下一层。

在硼的二十面体结构单元中,B_{12}的 36 个电子是这样分配的:在二十面体内有 13 个分子轨道,用去 26 个电子;每个二十面体同上下相邻的 6 个二十面体形成 6 个两中心两电子共价键,用去了 6 个电子;在二十面体腰部的 6 个 B 原子与同平面上周围相邻的 6 个二十面体形成 6 个三中心两电子键,用去了 $6\times2/3=4$ 个电子。结果总电子数是 $26+6+4=36$,所有的电子都已用于形成复杂的多面体结构。

一个三中心两电子键是由 3 个 B 原子以各自的一个 sp^3 杂化轨道重叠形成的,重叠的交角是 120°,形成了特有的[B / B——B]三角棱面,这种闭合的三中心键的分子轨道能级图如图 6.2 所示。三个杂化原子形成一个成键分子轨道和两个反键分子轨道,在这个成键分子轨道里有一对电子。

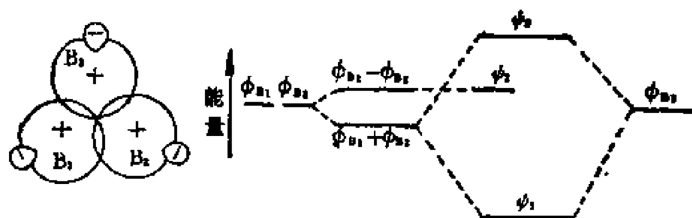


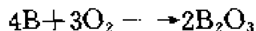
图 6.2　三中心键成键轨道中 ϕ_1 的形成和三个分子轨道
(ϕ_1,ϕ_2,ϕ_3)的相对能量

2. 单质硼的性质

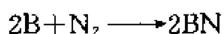
晶态硼惰性较大,无定形硼则比较活泼。

①与非金属作用

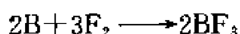
高温下 B 能与 N_2、O_2、S、卤素等单质反应,例如它能在空气中燃烧生成 B_2O_3 和少量 BN;在室温下即能与 F_2 发生反应,但它不与 H_2 作用。



$$4B+3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3$$



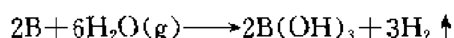
$$2B+N_2 \longrightarrow 2BN$$



$$2B+3F_2 \longrightarrow 2BF_3$$

②与非金属氧化物作用

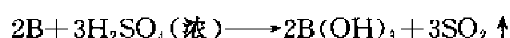
B 能从许多稳定的氧化物(如 SiO_2、P_2O_5、H_2O 等)中夺取氧而用作还原剂。例如在赤热条件下,B 与水蒸气作用生成硼酸和氢气:



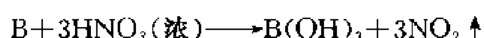
$$2B+6H_2O(g) \longrightarrow 2B(OH)_3+3H_2\uparrow$$

③与酸作用

B 不与盐酸作用，但与热浓硫酸、热浓硝酸作用生成硼酸：



$$2B+3H_2SO_4(浓) \longrightarrow 2B(OH)_3+3SO_2\uparrow$$



$$B+3HNO_3(浓) \longrightarrow B(OH)_3+3NO_2\uparrow$$

④与强碱作用

在氧化剂存在下，硼和强碱共熔得到偏硼酸盐：



$$2B+2NaOH+3KNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2NaBO_2+3KNO_3+H_2O$$

⑤与金属作用

高温下硼几乎能与所有的金属反应生成金属硼化物。它们是一些非整比化合物。组成中 B 原子数目越多，其结构越复杂。

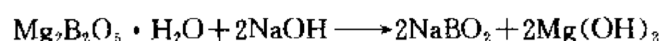
无定形硼用于生产硼钢。硼钢的抗冲击性能好，又因为 B 有吸收中子的特性，因此硼钢不仅是制造喷气式发动机的优质钢材，还用于制造原子反应堆的控制棒。

3. 单质硼的制备

工业上制备单质硼一般有以下几种方法：

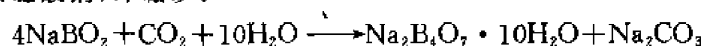
①碱法

(a)用浓碱液分解硼镁矿得到偏硼酸钠：



$$Mg_2B_2O_5\cdot H_2O+2NaOH \longrightarrow 2NaBO_2+2Mg(OH)_2$$

(b)将 $NaBO_2$ 从强碱溶液中结晶出来，使之溶于水成为较浓的溶液，通入 CO_2 调节酸度，浓缩结晶即得到四硼酸钠，即硼砂：



$$4NaBO_2+CO_2+10H_2O \longrightarrow Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O+Na_2CO_3$$

(c)将硼砂溶于水，用硫酸调节酸度，可析出溶解度小的硼酸晶体：



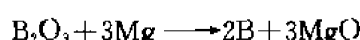
$$Na_2B_4O_7+H_2SO_4+5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3+Na_2SO_4$$

(d)加热使硼酸脱水生成 B_2O_3：



$$2H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3+3H_2O$$

(e)用镁或铝还原 B_2O_3 得到粗硼：



$$B_2O_3+3Mg \longrightarrow 2B+3MgO$$

②酸法

用硫酸分解硼镁矿一步制得硼酸：



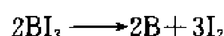
$$Mg_2B_2O_5\cdot H_2O+2H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3BO_3+2MgSO_4$$

此方法虽简单，但需耐酸设备等条件，故不如碱法好。

粗硼用盐酸、氢氧化钠和氟化氢处理，可得纯度为 95%～98%的棕色无定形硼。

③碘化硼热解制碘和硼

将碘化硼在灼热(1 000K～1 300K)的钽丝上热解，可得到纯度达 99.95%的 α-菱形硼：



$$2BI_3 \longrightarrow 2B+3I_2$$

6.2.3 乙硼烷

硼可以生成一系列的共价氢化物，这类氢化物的物理性质类似于烷烃，故称之为硼烷。其中最简单的一种是乙硼烷 B_2H_6 而不是甲硼烷 BH_3。一直没有分离得到 BH_3 这样的自由单分

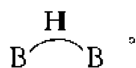
子化合物，而得到的最简单的硼烷只是 BH_3 的二聚体 B_2H_6。

1. 乙硼烷的分子结构

在 B_2H_6 分子中，共有 14 个价轨道（两个 B 原子共有 8 个价轨道，6 个 H 原子共有 6 个价轨道），而只有 12 个价电子（两个 B 原子共有 6 个价电子，6 个 H 原子共有 6 个价电子），所以 B_2H_6 是缺电子化合物。

结构研究指出，在 B_2H_6 分子中，有 8 个价电子用于 2 个 B 原子，各与 2 个 H 原子形成 4 个 B—Hσ 键，这 4 个 σ 键在同一平面上。剩下的 4 个价电子在 2 个 B 原子和另外 2 个 H 原子之间形成了垂直于上述平面的 2 个三中心两电子键，一个在平面之上，另一个在平面之下。每一个三中心两电子键是由 1 个 H 原子和 2 个 B 原子共用 2 个电子构成的。这个 H 原子把 2 个 B 原子连接起来，具有桥状结构，我们称这个 H 原子为"桥氢原子"。

这种三中心两电子键是由两个 B 原子和 1 个 H 原子的三个原子轨道组成了三个分子轨道——成键、反键和非键轨道，而让 2 个价电子填充在成键轨道上形成的。所以在 B_2H_6 分子中共有两种键：一种是正常共价结合的 B—H 硼氢键，另一种即是三中心两电子的氢桥键



。

2. 硼烷的成键特征

硼的复杂的成键特征，用一般的化学键理论是无法解释的，直到 60 年代初，美国科学家利普斯科姆（Lipscomb W. N.，1919～）提出多中心键的理论以后，人们才对 B_2H_6 的分子结构有了认识，多中心键理论补充了价键理论的不足，大大促进了硼的结构化学的发展，利普斯科姆也因为这一成就而荣获了 1976 年的诺贝尔奖。他根据 B 原子的缺电子特点，归纳出了 B 原子在各种硼烷中表现出的五种成键要素：

①端梢的两中心两电子硼氢键 B—H，即正常的共价键；

②三中心两电子的氢桥键 B⌒(H)⌒B；

③两中心两电子的硼硼键 B—B，即正常的共价键；

④开口的三中心两电子硼桥键 B⌒(B)⌒B；

⑤闭合的三中心两电子硼键 B—B—B（三角形）。

根据这五种成键情况，可以画出全部硼烷的结构。例如 $B_{10}H_{14}$（癸硼烷）、B_6H_{10}（己硼烷）、B_5H_9（戊硼烷）等，这些高硼烷的分子构型为二十面体或为不完整的二十面体碎片（去掉一个或几个顶角），具有巢状或蛛状的结构。

3. 乙硼烷的性质

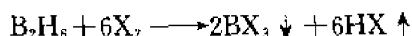
常温下，B_2H_6 和 B_4H_{10}（丁硼烷）为气体，B_5H_{12}～B_8H_{10}为液体，$B_{10}H_{14}$及其他高硼烷都是固体。硼烷多数有毒，有令人不适的特殊气味，不稳定。

①B_2H_6 是非常活泼的物质，暴露于空气中易燃烧或爆炸，并放出大量的热：



$$B_2H_6 + 3O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O \quad \Delta H^\ominus = -2166\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

②B_2H_6 是强还原剂，能与强氧化剂反应。例如与卤素反应生成卤化硼：



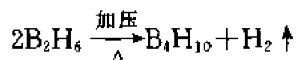
$$B_2H_6 + 6X_2 \longrightarrow 2BX_3\downarrow + 6HX\uparrow$$

③B_2H_6 易水解释放出 H_2 气，生成硼酸：



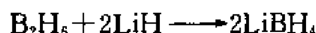
$$B_2H_6+6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3+6H_2\uparrow$$

④B_2H_6 在 373K 以下稳定，高于此温度则分解放出氢气，转变为高硼烷。B_2H_6 的热分解产物很复杂，控制不同条件，可得到不同的主产物。例如：



$$2B_2H_6 \xrightarrow[\Delta]{\text{加压}} B_4H_{10}+H_2\uparrow$$

⑤B_2H_6 与 LiH 反应，能生成一种比 B_2H_6 的还原性更强的还原剂硼氢化锂 $LiBH_4$：



$$B_2H_6+2LiH \longrightarrow 2LiBH_4$$

$LiBH_4$ 为白色盐型氢化物，溶于水或乙醇，无毒，化学性质稳定，广泛用于有机合成中。

⑥生成配合物



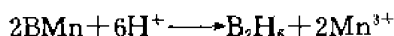
$$B_2H_6+2CO \longrightarrow 2[H_3B\leftarrow CO]$$

B_2H_6 是制备其他一系列硼烷的原料，并用于合成化学中，它对结构化学的发展起了很大的作用。

4. 乙硼烷的制备

乙硼烷不能通过硼和氢直接化合制得，而要通过间接途径。B_2H_6 的制备方法有如下几种：

①质子置换法



$$2BMn+6H^+ \longrightarrow B_2H_6+2Mn^{3+}$$

②氢化法



$$2BCl_3+6H_2 \longrightarrow B_2H_6+6HCl$$

③负氢离子置换法



$$3LiAlH_4+4BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6+3LiF+3AlF_3$$



$$3NaBH_4+4BF_3 \xrightarrow{\text{乙醚}} 2B_2H_6+3NaBF_4$$

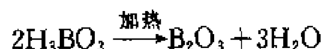
第三种方法生成的 B_2H_6 的纯度可达 90%～95%。由于 B_2H_6 是一种在空气中易燃、易爆、易水解的剧毒气体，所以制备时必须保持反应处于无氧、无水状态，原料亦需预先干燥，并且作好安全防护工作。

6.2.4 三氧化二硼

硼被称为亲氧元素，硼氧化合物有很高的稳定性。

1. 三氧化二硼的制备与结构

制备 B_2O_3 的一般方法是加热硼酸 H_3BO_3 使之脱水：



$$2H_3BO_3 \xrightarrow{\text{加热}} B_2O_3+3H_2O$$

在高温下脱水可得玻璃态的 B_2O_3，很难粉碎；在 473K 以下减压缓慢脱水，可得白色粉末状 B_2O_3，它是硼酸的酸酐，有很强的吸水性，在潮湿的空气中同水结合转化成硼酸。因此可以用作干燥剂。

X 射线结构测定表明，晶体状 B_2O_3 是由畸变的 BO_4 四面体组成的六方晶格，而无定形 B_2O_3 是由平面三角形 BO_3 的基本单元构成的。在 1 273K 以上气态 B_2O_3 分子是单分子，其构型是角形分子(图 6.3)。

气态 B_2O_3 分子中键角 B—O—B 不固定。

2. 三氧化二硼的性质

①B_2O_3 的熔点 723K，沸点 2 338K。B_2O_3 易溶于水，重新生成硼酸。但在热的水蒸气中则生成挥发性的偏硼酸 HBO_2，同时放热：



$$B_2O_3(\text{无定形})+3H_2O(l)\longrightarrow 2H_3BO_3(aq)$$



$$B_2O_3(\text{晶状})+H_2O(g)\longrightarrow 2HBO_2(g)$$

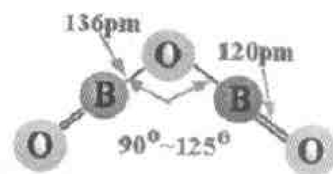
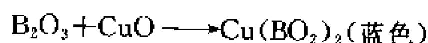
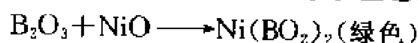


图 6.3　气态 B_2O_3 分子的结构

②熔融的 B_2O_3 可以溶解许多金属氧化物而得到有特征颜色的偏硼酸盐玻璃。这个反应可用于定性分析中，用来鉴定金属离子，称之为硼珠试验。例如：

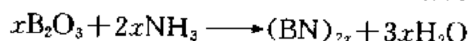


$$B_2O_3+CuO\longrightarrow Cu(BO_2)_2(\text{蓝色})$$



$$B_2O_3+NiO\longrightarrow Ni(BO_2)_2(\text{绿色})$$

③B_2O_3 与 NH_3 在 873K 时反应可制得氮化硼 $(BN)_{2x}$，其结构与石墨相同：



$$xB_2O_3+2xNH_3\longrightarrow (BN)_{2x}+3xH_2O$$

④B_2O_3 在 873K 时与 CaH_2 反应生成六硼化钙 CaB_6。金属硼化物在电子工业中有重要用途。

6.2.5　硼酸和硼酸盐

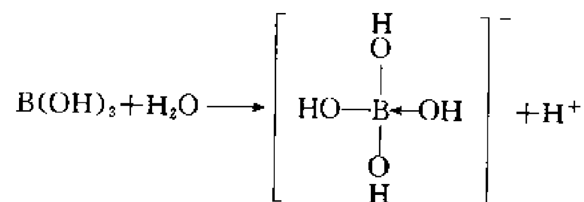
1. 硼酸的结构

在 H_3BO_3 的晶体中，每个 B 原子以三个 sp^2 杂化轨道与三个 O 原子结合成平面三角形结构（平面三角形的 BO_3 是构成 B_2O_3、硼酸和多硼酸的基本结构单元），每个 O 原子除以共价键与 1 个 B 原子和 1 个 H 原子相结合外，还通过氢键与另一个 H_3BO_3 单元中的 H 原子结合而连成片层结构，层与层之间则以微弱的范德华力相吸引。所以硼酸晶体是片状的，有滑腻感，可作润滑剂。

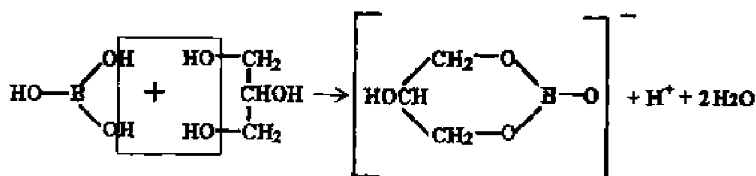
2. 硼酸的性质

①H_3BO_3 是白色片状晶体，微溶于水，加热时，由于晶体中的部分氢键断裂，故溶解度增大。

②H_3BO_3 是个一元弱酸，$Ka=5.8\times10^{-10}$，它之所以有弱酸性并不是它本身电离出质子 H^+，而是由于 B 是缺电子原子，它加合了来自 H_2O 分子中的 OH^-（其中 O 原子上的孤对电子对向 B 原子的空的 p 轨道上配位）而释放出 H^+ 离子：



③硼酸的这种电离方式表现出了硼化合物的缺电子特点。所以硼酸是一个典型的路易斯酸，它的酸性可因加入甘露醇或甘油（丙三醇）而大为增强，例如硼酸溶液的 pH≈5～6，加入甘油后，pH≈3～4。



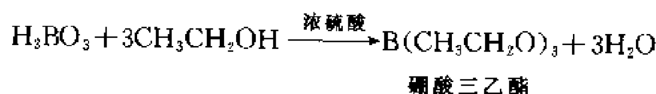
因硼酸表现出一元强酸的性质，故可用强碱来滴定。

④硼酸和甲醇或乙醇在浓 H_2SO_4 存在的条件下，生成硼酸酯，硼酸酯在高温下燃烧挥发，产生特有的绿色火焰，此反应可用于鉴别硼酸、硼酸盐等含硼化合物。



$$H_3BO_3+3CH_3OH \xrightarrow{\text{浓硫酸}} B(CH_3O)_3+3H_2O$$

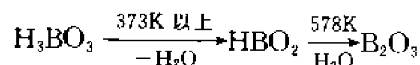
硼酸三甲酯



$$H_3BO_3+3CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{浓硫酸}} B(CH_3CH_2O)_3+3H_2O$$

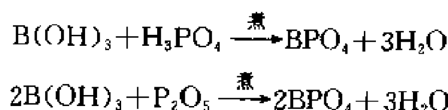
硼酸三乙酯

⑤硼酸加热脱水分解过程中，先转变为偏硼酸 HBO_2，继续加热变成 B_2O_3。



$$H_3BO_3 \xrightarrow[-H_2O]{373K\text{ 以上}} HBO_2 \xrightarrow[H_2O]{578K} B_2O_3$$

⑥在同极强的酸性氧化物（如 P_2O_5 或 As_2O_5）或酸反应时，H_3BO_3 被迫表现出弱碱性：



$$B(OH)_3+H_3PO_4 \xrightarrow{\text{煮}} BPO_4+3H_2O$$

$$2B(OH)_3+P_2O_5 \xrightarrow{\text{煮}} 2BPO_4+3H_2O$$

3. 硼砂的结构

硼酸和硅酸相似，可以缩合为链状或环状的多硼酸 $xB_2O_3 \cdot yH_2O$，所不同的是在多硼酸中有两种结构单元：一种即 B_2O_3 平面三角形，另一种系 B 原子以 sp^3 杂化轨道与 O 原子结合面成的 BO_4 四面体。多硼酸不能稳定地存在于溶液中，但多硼酸盐却很稳定，其中最重要的是四硼酸钠盐 $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$，亦称之为硼砂。四硼酸根阴离子$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$的立体结构如图 6.4 所示。

在$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$中，4 配位的 B 原子是 BO_4 四面体结构单元中的中心原子，而 3 配位的 B 原子是 BO_3 平面三角形结构单元中的中心原子。即在四硼酸根中有两个 BO_3 平面三角形和两个 BO_4 四面体通过共用角顶 O 原子而联结起来的复杂结构。

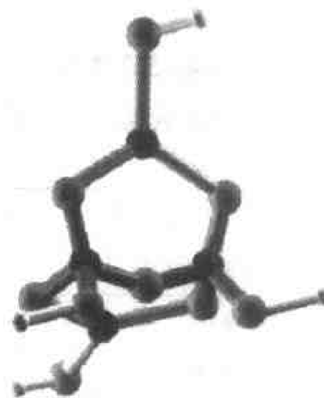
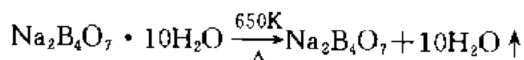


图 6.4 四硼酸根阴离子 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 的立体结构图

四硼酸钠盐 $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$，工业上一般把它的化学式写成 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$。

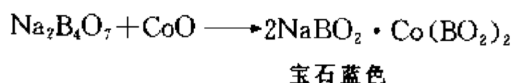
4. 硼砂的性质

①硼砂是无色半透明的晶体或白色结晶粉末。在空气中容易失水风化，加热到 650K 左右，失去全部结晶水成无水盐，在 1 150K 熔化成玻璃态。



$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \xrightarrow[\Delta]{650K} Na_2B_4O_7+10H_2O\uparrow$$

②熔融状态的硼砂同 B_2O_3 一样，亦有硼珠反应，也能溶解一些金属氧化物，并依金属的不同而显出特征的颜色，例如：

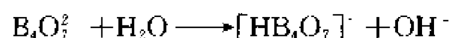


$$Na_2B_4O_7+CoO \longrightarrow 2NaBO_2 \cdot Co(BO_2)_2$$

宝石蓝色

此反应可用于定性分析及焊接金属时除锈。

③硼砂是一个强碱弱酸盐，可溶于水，在水溶液中水解而显颇强的碱性：



$$B_4O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow [HB_4O_7]^- + OH^-$$

也可写成：



$$[B_4O_5(OH)_4]^{2-} + 5H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 2B(OH)_4^-$$

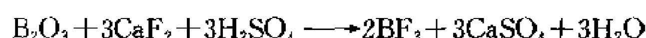
硼砂水解时得到等物质量的酸和碱，所以这个水溶液具有缓冲作用。硼砂易于提纯，水溶液又显碱性，在实验室中常用它配制缓冲溶液或作为标定酸浓度的基准物质。在工业上还可用于做肥皂和洗衣粉的填料。

6.2.6 三卤化硼

三卤化硼是硼的特征卤化物。

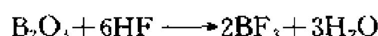
1. 三卤化硼的制备

①以萤石、浓 H_2SO_4 和 B_2O_3 反应制备 BF_3：



$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

②用 B_2O_3 与 HF 酸作用，也可制得 BF_3：

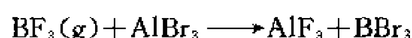


$$B_2O_3 + 6HF \longrightarrow 2BF_3 + 3H_2O$$

③用置换法，使 BF_3 与 $AlCl_3$ 或 $AlBr_3$ 反应，可得 BCl_3 或 BBr_3：

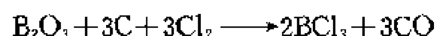


$$BF_3(g) + AlCl_3 \longrightarrow AlF_3 + BCl_3$$



$$BF_3(g) + AlBr_3 \longrightarrow AlF_3 + BBr_3$$

④用氯化法，以 B_2O_3 和 C 为原料，通入 Cl_2 气，也可制备 BCl_3：



$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 2BCl_3 + 3CO$$

⑤硼与卤素直接反应，也可得到三卤化硼：



$$2B + 3X_2 \longrightarrow 2BX_3 \qquad (X = F、Cl、Br、I)$$

2. 三卤化硼的性质

三卤化硼的基本物理性质见表 6.2。

表 6.2 三卤化硼的基本物理性质

性质 \ 名称	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
室温下存在状态	气	液(加压)	液	固
熔点(K)	146	166	227	316
沸点(K)	172	285	364	483

①三卤化硼都是共价化合物，熔点、沸点均很低，并有规律地按 F、Cl、Br、I 顺序而逐渐增高，它们的挥发性随相对分子质量的增大而降低。

②三卤化硼的蒸气分子均为单分子。

③BF_3 是无色的有窒息气味的气体，不能燃烧。BF_3 水解也得到与 H_2SiF_6 相当的氟硼酸 HBF_4：



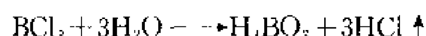
$$4BF_3 + 6H_2O \longrightarrow 3H_3O^+ + 3BF_4^- + H_3BO_3$$

氟硼酸是个强酸，仅以离子状态存在于水溶液中。

④BF_3 是缺电子化合物，是很强的路易斯酸，它可以同路易斯碱(如水、醚、醇、胺等)结合生成加合物。由于 BF_3 是个强电子接受体，所以它在许多有机反应中用作催化剂。

⑤给 BCl_3 略加压力即可液化，它是无色具有高折射率的液体。它在潮湿的空气中发烟并

在水中强烈水解：



$$BCl_3+3H_2O \longrightarrow H_3BO_3+3HCl\uparrow$$

同 BF_3 相比，BCl_3 是一个不太强的路易斯酸（硼的卤化物和硅的卤化物在组成和物理性状方面很相似，化学性质也很相似。例如 BCl_3 和 $SiCl_4$ 都强烈地水解，但水解机理不同。任何卤化物水解，必先同水分子配合。$SiCl_4$ 能与水分子配位，是因为 Si 原子有 d 轨道，其配位数可高达 6 的缘故。而 BCl_3 能与水分子配位，是因为它是缺电子分子）。

3. 三卤化硼的结构

三卤化硼的分子结构都是平面三角形，表明 B 原子都是 sp^2 杂化。如果把 B—X 键都当作单键来考虑，则理论值与实测键长结果如表 6.3 所示。

表 6.3　B—X 键长的理论值与实测值

键长(pm)	B—F	B—Cl	B—Br
理论值	152	187	199
实测值	130	175	187

硼卤键长比理论值要短得多，显然是由于在 B 原子和卤原子之间形成了 $p\pi$—$p\pi$ 键。以 BF_3 为例说明如下。

在 B 原子上有一个空的 $2p$ 轨道没有参加杂化，它垂直于三角形的 BF_3 分子平面，这个空轨道可以从三个 F 原子上的任何一个已经充满电子的对称性相同的 p 轨道接受一对电子，形成了一定程度的不定域的 $p\pi$ 配键，从而使 B—F 键有一定程度的复键的性质，结果使键长短于正常的单键。这样就使 B 原子周围有了 8 个电子。

§6.3　铝

6.3.1　铝的发现简史

铝是我们非常熟悉的金属，早在公元前 5 世纪就有了应用明矾作收敛剂、媒染剂的记载。

1825 年，丹麦化学家和矿物学家厄斯泰德（Oersted H. C.，1777～1851）用钾汞齐还原无水卤化铝，第一个制备出不纯的金属铝。

1827 年，德国化学家维勒（Wöhler F.，1800～1882）用金属钾还原无水氯化铝，制备出较纯的铝，并描述了它的许多性质。

由于维勒制取铝的方法不可能应用于大量生产，因此在这以后的很长一段时间里，铝只是珠宝店里的商品，帝王贵族的珍宝。直到 1886 年两位青年化学家分别独立地用电解法制铝获得成功，才使铝成为普通商品。这一过程竟然经历了 60 多年的时间。这两位年轻的化学家一位是 21 岁的美国大学生霍尔，另一位是大洋彼岸的 21 岁法国大学生埃罗。他们的工作奠定了今天电解铝的方法。

铝的命名源自拉丁文 Alumen，在欧洲这是对具有收敛性矾的总称。它的英文名称是 Aluminium，元素符号为 Al，我国从它的第二音节译为铝。

6.3.2　金属铝

铝在自然界中主要以矾土矿形式存在，它是一种含有杂质的水合氧化铝矿。铝元素在地壳

中的含量仅次于氧和硅，名列第三。在全部金属元素中铝占第一位，它比铁几乎多了一倍，是铜的近千倍。

金属铝是一种银白色有光泽的金属，密度为2.7g/cm^3，熔点为930K，沸点为2 740K。它具有良好的延展性和导电性，能代替铜用来制造电线、高压电缆、发动机等电器设备。

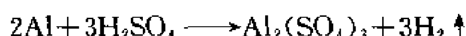
1. 铝的成键特征

①Al原子的价电子层结构为$3s^23p^1$，在化合物中经常表现为+3氧化态。由于Al^{3+}有强的极化本领，在化合物中常显共价，表现出缺电子特点。分子可自身聚合或生成加合物。

②另外，Al原子有空的3d轨道，与电子对给予体能形成配位数是6或4的稳定配合物。例如$Na_3[AlF_6]$、$Na[AlCl_4]$等。

2. 铝的性质

①铝是典型的两性元素。铝易溶于稀酸，能从稀酸中置换氢，不过铝的纯度越高，在酸中的反应越慢。



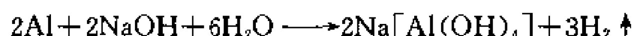
$$2Al+3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3+3H_2\uparrow$$

在冷的浓硝酸和浓硫酸中，铝的表面会被钝化不发生作用。但铝能同热的浓硫酸反应：



$$2Al+6H_2SO_4(浓) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$$

铝能溶在强碱溶液中生成铝酸钠，其脱水产物或高温熔融产物的组成符合最简式$NaAlO_2$。



$$2Al+2NaOH+6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4]+3H_2\uparrow$$

②铝是亲氧元素。铝一接触空气，其表面立即生成一层致密的氧化膜，阻止内层的铝被氧化，使铝在空气中有很高的稳定性。它被广泛用于制造日用器皿。

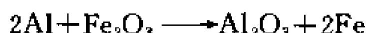
铝同氧在高温下反应并放出大量的热：



$$4Al+3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -3339\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

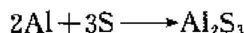
利用这个反应的高反应热，铝常被用来从其他氧化物中置换金属，这种方法被称为铝热法。例如：



$$2Al+Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3+2Fe$$

在反应中放出的热量可以把反应混合物加热至很高的温度(3 273K)，使产物金属熔化面同氧化铝熔渣分层。铝热还原法常被用来焊接损坏的铁路钢轨（不需要先将钢轨拆除），这种方法也常被用来还原某些难以还原的金属氧化物（如MnO_2、Cr_2O_3等）。所以铝是冶金工业上常用的还原剂。

③在高温下，铝也容易同其他非金属反应生成硫化物、卤化物等。



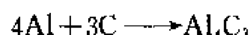
$$2Al+3S \longrightarrow Al_2S_3$$



$$2Al+3X_2 \longrightarrow 2AlX_3 \quad (X=F、Cl、Br、I)$$



$$2Al+N_2 \longrightarrow 2AlN$$



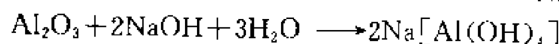
$$4Al+3C \longrightarrow Al_4C_3$$

3. 铝的提取和冶炼

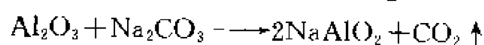
铝是活泼金属，它的离子有很高的水合能，因此不能从水溶液中提取这个金属。但从干态的化合物制备铝又需要更活泼的金属（如钠）作还原剂，在经济上和操作上都是不利的。近代工业是用电解熔融氧化物的方法制备金属铝。

从铝矾土矿出发提取和冶炼铝的步骤是：

①用碱溶液处理铝矾土矿 Al_2O_3 或用碳酸钠焙烧铝矾土矿得到铝酸盐：

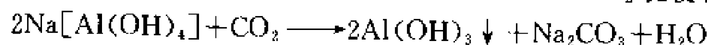


$$Al_2O_3+2NaOH+3H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4]$$

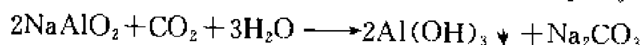


$$Al_2O_3+Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaAlO_2+CO_2\uparrow$$

②将铝酸盐溶液静置澄清除去不溶杂质后，向碱溶液中通入 CO_2 促使铝酸盐水解：

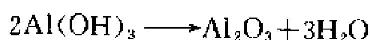


$$2Na[Al(OH)_4]+CO_2 \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+Na_2CO_3+H_2O$$



$$2NaAlO_2+CO_2+3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+Na_2CO_3$$

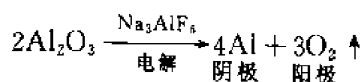
③将 $Al(OH)_3$ 过滤分离，干燥后煅烧，便得到符合电解需要的纯净的氧化铝：



$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3+3H_2O$$

分离后剩下的 Na_2CO_3 经苛化后可以再次用来浸提铝矾土。

④将 Al_2O_3 熔在熔融的冰晶石 Na_3AlF_6（作为电解介质）中进行电解。



$$2Al_2O_3 \xrightarrow[\text{电解}]{Na_3AlF_6} \underset{\text{阴极}}{4Al}+\underset{\text{阳极}}{3O_2}\uparrow$$

电解约在 1300K 时进行，在阴极上得到金属铝，铝是液态的，可以定时放出，铸成铝锭。

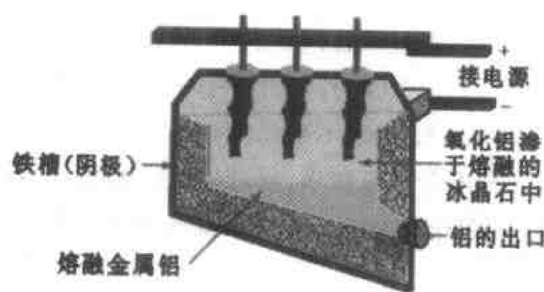


图 6.5 铝电解槽的结构示意图

电解槽为铁的外壳，里面是用耐火砖砌成的绝热层和碳衬里（兼做阴极），用大块的石墨作阳极（图 6.5）。电解时在阳极产生的 O_2 使石墨电极燃烧而消耗，故需要把它逐渐下降。阳极产物除 O_2、CO、CO_2 外，同时还生成少量的 F_2 和 CF_4。电解熔体的表面被电解质的硬壳所覆盖，起保温作用，但在周期地加入 Al_2O_3 和少量的冰晶石时必须敲开硬壳。电解时电压为 5V，电流强度为 60 000A，每电解出 1t 金属铝要消耗约 2×10^4kWh 的电能。电解铝的纯度一般为 98%～99%，杂质主要有 Si、Fe 和微量的 Ga。

Al_2O_3 有多种变体，其中最为人们所熟悉的是 α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3。它们都是难熔的与不溶于水的白色粉末。单质铝表面的氧化膜，既不是 α-Al_2O_3，也不是 γ-Al_2O_3，它是氧化铝的另一种变体。

6.3.3 氧化铝和氢氧化铝

1. 氧化铝

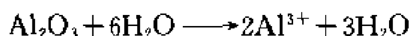
①α-Al_2O_3

自然界中存在的刚玉为 α-Al_2O_3，它的晶体属于六方紧密堆积结构，6 个 O 原子围成一个八面体，在整个晶体中有 2/3 的八面体孔穴为 Al 原子所占据。由于这种紧密堆积结构晶格能大，所以 α-Al_2O_3 的熔点（2 288±15K）和硬度（8.8）都很高。它不溶于水，也不溶于酸或碱，耐腐蚀而且电绝缘性好。它还可用做高硬度的研磨材料和耐火材料。

天然的或人造刚玉中由于含有不同的杂质而有多种颜色，例如含有微量的 Cr^{2+} 时呈红色，称为红宝石；含有 Fe^{2+}、Fe^{3+} 或 Ti^{4+} 的称为蓝宝石。将水合氧化铝加热至 1 273K 以上，可以得到 α-Al_2O_3。

②γ-Al_2O_3

加热使氢氧化铝脱水，在较低的温度下生成 γ-Al_2O_3。它的晶体属于面心立方紧密堆积构型。Al 原子不规则地排列在由 O 原子围成的八面体和四面体空穴中。这种结构使 γ-Al_2O_3 硬度不高，具有较大的表面积，粒子小、具有较高的吸附能力和催化活性，性质比 α-Al_2O_3 活泼，较易溶于酸或碱溶液，又名活性氧化铝，可以用做吸附剂和催化剂。



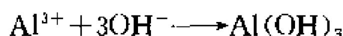
$$Al_2O_3+6H_2O \longrightarrow 2Al^{3+}+3H_2O$$



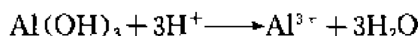
$$Al_2O_3+6OH^- \longrightarrow 2AlO^{2-}+3H_2O$$

2. 氢氧化铝

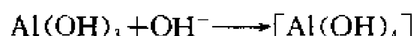
Al_2O_3 的水合物一般称为氢氧化铝 $Al(OH)_3$，加氨水或碱于铝盐溶液中，可以沉淀出体积蓬松的白色 $Al(OH)_3$ 沉淀。它是一种两性氢氧化物，但其碱性略强于酸性，仍属于弱碱。



$$Al^{3+}+3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3$$



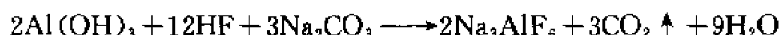
$$Al(OH)_3+3H^+ \longrightarrow Al^{3+}+3H_2O$$



$$Al(OH)_3+OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]$$

$Al(OH)_3$ 不溶于 NH_3 中，它与 NH_3 不生成配合物。

$Al(OH)_3$ 和 Na_2CO_3 一同溶于氢氟酸中，则可以生成冰晶石 Na_3AlF_6：



$$2Al(OH)_3+12HF+3Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_3AlF_6+3CO_2\uparrow+9H_2O$$

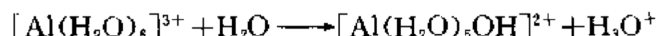
6.3.4 铝盐和铝酸盐

金属铝、氧化铝或氢氧化铝与酸反应得到的产物是铝盐，铝在这里表现为金属。

金属铝、氧化铝或氢氧化铝与碱反应得到的产物是铝酸盐，铝在这里表现为非金属。

1. 铝盐

铝盐都含有 Al^{3+} 离子，在水溶液中 Al^{3+} 是以八面体水合配离子 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 的形式存在，它水解使溶液显酸性：



$$[Al(H_2O)_6]^{3+}+H_2O \longrightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+}+H_3O^+$$

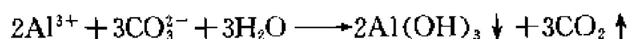
$[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ 还将逐级水解，直至产生 $Al(OH)_3$ 沉淀。

铝盐溶液加热时会促进 Al^{3+} 水解而产生一部分 $Al(OH)_3$ 沉淀：

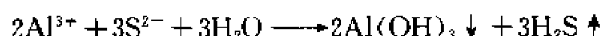


$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow+3H_2O+3H^+$$

在铝盐溶液中加入碳酸盐或硫化物会促使铝盐完全水解：



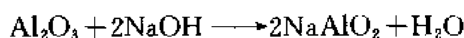
$$2Al^{3+}+3CO_3^{2-}+3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$$



$$2Al^{3+}+3S^{2-}+3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+3H_2S\uparrow$$

2. 铝酸盐

Al_2O_3 与碱熔融可以制得铝酸盐：



$$Al_2O_3+2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2+H_2O$$

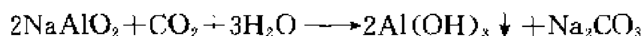
固态的铝酸盐有 $NaAlO_2$、$KAlO_2$ 等，在水溶液中尚未找到 AlO_2^- 这样的离子，铝酸盐离子在水溶液中是以 $[Al(H_2O)_4]^-$ 或 $[Al(H_2O)_6]^{3-}$ 等水合配离子的形式存在的。

铝酸盐水解使溶液显碱性：



$$[Al(H_2O)_4]^- \longrightarrow Al(OH)_3 + OH^-$$

在这个溶液中通入 CO_2 气体，可以促使水解的进行而得到 $Al(OH)_3$ 沉淀：



$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3$$

工业上正是利用这个反应从铝矾土矿制取 $Al(OH)_3$，而后制备 Al_2O_3。

6.3.5 三卤化铝

三卤化铝是铝的特征卤化物，除 AlF_3 是离子型化合物外，$AlCl_3$、$AlBr_3$ 和 AlI_3 均为共价型化合物。我们主要介绍 $AlCl_3$。

1. $AlCl_3$ 的结构特点

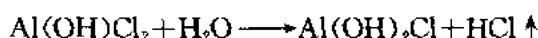
在气相或非极性溶剂中 $AlCl_3$ 是二聚的。因为 $AlCl_3$ 是缺电子分子，Al 原子有空轨道，Cl 原子有孤电子对，Al 原子采取 sp^3 杂化，接受 Cl 原子的一对孤电子对形成四面体构型。两个 $AlCl_3$ 分子靠氯桥键（三中心两电子键）结合起来形成 Al_2Cl_6 分子，这种氯桥键与 B_2H_6 的氢桥键结构相似。

2. $AlCl_3$ 的化学性质

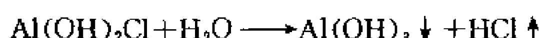
无水 $AlCl_3$ 在常温下是一种白色固体，遇水发生强烈水解并放热，甚至在潮湿的空气中也强烈地冒烟。$AlCl_3$ 将逐级水解直至产生 $Al(OH)_3$ 沉淀：



$$AlCl_3 + H_2O \longrightarrow Al(OH)Cl_2 + HCl\uparrow$$



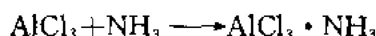
$$Al(OH)Cl_2 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_2Cl + HCl\uparrow$$



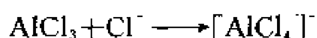
$$Al(OH)_2Cl + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + HCl\uparrow$$

碱式氯化铝是一种高效净水剂。它是由介于 $AlCl_3$ 和 $Al(OH)_3$ 之间的一系列中间水解产物聚合而成的高效的高分子化合物，组成式是 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$，$1\leqslant n\leqslant 5$，$m\leqslant 10$，是一个多羟基多核配合物，通过羟基架桥而聚合。因其化学式量比一般絮凝剂 $Al_2(SO_4)_3$、明矾或 $FeCl_3$ 大得多，而且有桥式结构，所以它有强的吸附能力，能除去水中的铁、锰、氟、放射性污染物、重金属、泥砂、油脂、木质素以及印染废水中的疏水性燃料等，在水质处理方面优于 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $FeCl_3$。

$AlCl_3$ 易溶于乙醚等有机溶剂中，这也恰好证明它是一种共价型化合物。与 BF_3 一样，$AlCl_3$ 容易与电子对给予体形成配离子或加合物：



$$AlCl_3 + NH_3 \longrightarrow AlCl_3\cdot NH_3$$



$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow [AlCl_4]^-$$

这一性质使 $AlCl_3$ 成为有机合成中常用的催化剂。

3. $AlCl_3$ 的制备方法

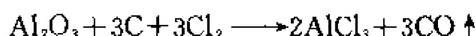
无水 $AlCl_3$ 的制备方法有两种：

①熔融的金属铝与氯气反应：



$$2Al + 3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3$$

②在氧化铝和碳的混合物中通入氯气：



$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3 + 3CO\uparrow$$

用湿法只能得到 $AlCl_3\cdot 6H_2O$。

6.3.6 硫酸铝和明矾

无水 $Al_2(SO_4)_3$ 是一种白色粉末状固体，从水溶液中得到的 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 是无色针状结晶。

硫酸铝有一特性，易与 K^+、Rb^+、Cs^+、NH_4^+、Ag^+ 等一价金属离子的硫酸盐结合形成矾。其通式为 $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$（M 代表一价金属离子）。在矾的结构中，有 6 个水分子与 Al^{3+} 配位，形成 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 离子，余下的为晶格中的水分子，它们在 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 与阴离子 $(SO_4)^{2-}$ 之间形成氢键。$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 也叫做铝钾矾，俗称明矾，是无水晶体。硫酸铝或明矾多易溶于水并水解，其水解产物（从碱式盐到 $Al(OH)_3$ 的胶状沉淀）均有吸附和凝聚作用，因此硫酸铝和明矾被用做净水剂或絮凝剂。

6.3.7 铝和铍的相似性

参见 5.2.4 的相应内容。

§6.4 镓

6.4.1 镓的发现简史

1871 年，元素周期系的发现者门捷列夫曾预言"类铝"（镓）元素的存在。

1875 年，法国化学家布瓦博德朗（Boisbaudran L.，1839～1912）在用光谱法分析从比利牛斯山的闪锌矿得到的提取物时，发现两条从未见过的新谱线，其波长在 417nm 处。进一步研究后确定为一新元素。他用电解的方法得到了金属镓。布瓦博德朗的发现证实了门捷列夫的预言。

布瓦博得朗为了纪念自己的祖国法兰西，把新发现的元素命名为"Gallium"，就是法国的古名"家里亚"，它源自法国的拉丁名称 Gallia。中文音译为"镓"，元素符号为 Ga。

6.4.2 单质镓

镓在地壳中的含量为百万分之五至百万分之十五，以很低的含量分布于铝矾土矿和某些硫化物矿中，含量最丰富的锗石中也只含 0.1%～0.8% 镓。镓还容易和锗共存于煤中，所以燃烧后剩下的烟道灰中就含有微量的镓和锗。

1. 物理性质

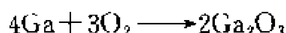
固体镓为蓝灰色斜方晶体，液体镓是有银白色光泽的软金属，密度为 5.91g/cm³，熔点为 302.78K（即 29.78℃），放在人手掌中就能使之熔化，而其沸点为 2 676K，其熔点与沸点相差之大是所有金属中独一无二的。镓凝固时体积膨胀，这一点与其他金属不同。镓的硬度（莫氏硬度为 1.5～2.5）和铅（莫氏硬度为 1.5）相近。镓的蒸气压较低，在 1 273K 时只有 10^{-3}Torr（1Torr＝133.322Pa），适于在真空装置中用做液封。镓与铝、锌、锡、铟形成低熔点合金，与钒、铌、锆形成的合金具有超导性。

2. 化学性质

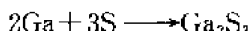
镓的化学活泼性比铝低。和铝类似，镓也是两性金属元素，主要生成＋1 和＋3 氧化态，镓

的化学性质主要表现在以下几个方面：

①常温下镓不与氧和水作用。高温时，镓与氧、硫等化合生成+3氧化态的氧化物和硫化物：

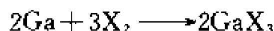


$$4Ga + 3O_2 \longrightarrow 2Ga_2O_3$$



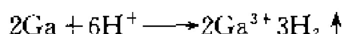
$$2Ga + 3S \longrightarrow Ga_2S_3$$

②镓与卤素在常温下就能反应(与碘反应需要加热)，生成三卤化镓或一卤化镓：



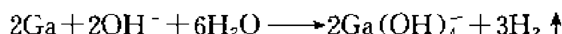
$$2Ga + 3X_2 \longrightarrow 2GaX_3$$

③镓与稀酸作用缓慢，但易溶于热的硝酸、浓的氢氟酸和热浓的高氯酸及王水中，生成镓盐：



$$2Ga + 6H^+ \longrightarrow 2Ga^{3+} + 3H_2\uparrow$$

④镓能与苛性碱溶液作用生成镓酸盐并放出氢气：



$$2Ga + 2OH^- + 6H_2O \longrightarrow 2Ga(OH)_4^- + 3H_2\uparrow$$

⑤镓及其氢化物、氢氧化物都是两性的，既可溶于酸，也可溶于碱。

3. 提取和冶炼

因为镓常与铝、锌、锗等金属混在一起，所以可在提取出铝、锌、锗之后的废料中提取镓。

例如，在从铝矾土矿中制备 Al_2O_3 的工艺流程中，铝酸盐溶液经 CO_2 酸化后分离出 $Al(OH)_3$ 沉淀的母液中富集了镓。将母液再次经 CO_2 酸化后便可得到富集了 $Ga(OH)_3$ 的 $Al(OH)_3$ 沉淀，将沉淀分离，使之溶于碱中，进行电解：



$$Ga(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Ga(OH)_4^-$$



$$Ga(OH)_4^- + 3e^- \longrightarrow Ga\downarrow + 4OH^-（阴极）$$

因铝不干扰镓的电解，故可得液态的金属镓。

再如，煤燃烧后集得的烟道灰富集有镓和锗。将烟道灰氯化，可得 $GeCl_4$ 和 $GaCl_3$，蒸馏出 $GeCl_4$ 后，在盐酸介质中用磷酸三丁酯(TBP)萃取，分离 Fe、Mo、V 等杂质后，在碱性介质中电解镓酸钠溶液也可得到金属镓。

将电解所得的粗镓经酸碱处理或制成三氯化镓进行区域熔融，再电解其碱溶液，可将镓提纯至99.999%以上。镓的很多宝贵的特性都与纯度有关。

4. 应用与毒性

镓的熔点和沸点相差悬殊，可用做高温温度计的材料。平常的水银温度计对测量炼钢炉、原子能反应堆的高温无能为力，因为水银在629.9K时便化作蒸气了。

液态镓还常代替水银，用于各种高温真空泵或者紫外线灯泡中。

人们利用镓熔点低的特性，把镓与锌、锡、铟制成低熔点的合金，用到自动救火水龙头的开关上。一旦发生火灾，温度升高，用易熔合金做的开关保险熔化，水便从龙头自动喷出灭火。镓与砷、锑、磷等生成的砷化镓、锑化镓、磷化镓等都是优良的半导体材料。磷化镓还是一种半导体发光材料，能够发射出红光或绿光。

低温时镓有良好的超导性，在接近绝对零度即−273K时，电阻几乎为零。钒三镓(一个镓原子和三个钒原子形成的合金)是超导材料。

应当注意的是，镓及其化合物都有毒，其毒性远远超过汞和砷！镓可以伤肾，破坏骨髓，并沉积在软组织中，造成神经、肌肉中毒。它与引起肿瘤、抑制正常生长的因素有关。

6.4.3 氧化物与氢氧化物

Ga、In、Tl 均可与氧生成氧化数为+3 或+1 的氧化物，按 Ga—In—Tl 的顺序，+3 氧化态的化合物趋于不稳定，+1 氧化态的化合物趋于稳定。

例如，表 6.4 给出了 Ga、In、Tl 与 O_2 在加热的情况下生成的氧化数为+3 的氧化物及其相应的氢氧化物的情况。

表 6.4 Ga、In、Tl 的氧化物及氢氧化物

氧化物	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ・mol^{-1})	氢氧化物
Ga_2O_3	−1 089	$Ga(OH)_3$
In_2O_3	−926	$In(OH)_3$
Tl_2O_3	−359	$Tl_2O_3 \cdot 1.5H_2O$

↓ 碱性增强

这些氧化物与氢氧化物都是难溶于水的两性物质，不过 $Ga(OH)_3$ 酸性（$K=1.4\times10^{-11}$）要强一些。

In_2O_3 是黄色晶体，能溶于酸但难溶于碱。它的水合物 $In(OH)_3$ 的两性反应比 $Ga(OH)_3$ 弱，不溶于稀酸和氨水，与浓 NaOH 作用可以形成铟酸钠 $Na_3[In(OH)_6]\cdot2H_2O$ 沉淀，遇水分解析出 $In(OH)_3$。

从氧化物的标准生成焓数据看，Tl_2O_3 是最容易被还原的，在 373K 时即分解为黑色的 Tl_2O。在 Tl^{3+} 盐溶液中加碱可沉淀出棕色的 $Tl_2O_3\cdot1.5H_2O$ 水合氧化物，但溶液中存在有 $[Tl(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ 和 $[Tl(OH)_2(H_2O)_4]^+$ 配离子。

Ga、In、Tl 的氧化物和氢氧化物只有氧化数为+1 的 Tl_2O 和 TlOH 是碱性的，并且易溶于水。+1 氧化态是铊的常见稳定氧化态。

Tl^+ 离子的大小和性质与碱金属离子及 Ag^+ 离子相似，如 TlOH 的水溶液呈强碱性，碱性强度与 NaOH 相近，能吸收空气中的水蒸气和 CO_2，并能腐蚀玻璃。加热蒸发 TlOH 溶液可以得到黄色的 TlOH 晶体，加热到 373K 则脱水生成黑色的 Tl_2O（熔点 870K）。

§6.5 铟

6.5.1 铟的发现简史

1859 年本生和物理学家 G・R・基尔霍夫共同发明了分光镜和光谱分析方法并发现了铷和铯以后，光谱分析迅速在欧洲传播。分光镜正如电池一样，为科学家们提供了研究物质和认识物质的有力武器。

1863 年，德国化学家赖希（Reich F.，1799～1882）在研究闪锌矿时，将矿石燃烧后，除去了 S、As，再用盐酸溶液溶解时得到一种草黄色沉淀，他断定是一种新元素的硫化物。因为他有色盲，就请了另一位德国化学家里希特（Richer H. T.，1824～1898）帮助他作光谱分析，结果发现一条靛青色的新谱线，于是他们肯定新元素的存在，并把它取名为“Indium”（铟），该词源自“靛青”（indrgo），即一种天然燃料的颜色。中文音译为铟，元素符号为 In。

6.5.2 单质铟

铟在地壳中的含量为千万分之一,没有独立的矿物,广泛分布于闪锌矿中,含量在0.1%以下。

1. 性质

铟是银白色略带淡蓝色的金属,四方晶体结构,熔点430K,沸点2 353K,密度7.31g·cm^{-3},延展性好,比铅还软。

常温下铟与空气中的氧作用缓慢,表面形成极薄的氧化膜。加热时能与氧、硫、卤素、硒、碲、磷作用,还能与许多金属形成合金。

大块金属铟不与沸水和碱反应,但粉末状铟可以与水反应生成$In(OH)_3$。

铟与稀酸作用缓慢,易溶于热的硝酸或浓的矿物酸和乙酸、草酸中。

2. 制备方法

将提取过锌的闪锌矿残渣用硫酸浸取,酸浸取液经中和后投入锌片,铟就沉积在锌片上,用极稀的硫酸溶去锌,将不溶杂质溶于硝酸,再加入$BaCO_3$便沉淀出氧化铟,在高温下用氢还原为金属铟。

工业铟的纯度一般为99.5%,主要杂质有锡、镉、锌、铋和铊,经过化学处理、电解、真空蒸馏,可提纯至99.9999%。

3. 应用

铟主要作为包复层或制成合金以增强金属材料的耐腐蚀性,特别是在发动机轴承中可以减轻油的腐蚀,提高润滑性。铟丝可作电阻器、热电电流计。铟有优良的反射性能,可用来制作反射镜。铟合金可作为反应堆控制棒,其低熔合金可用于玻璃与玻璃、玻璃与金属的封接。

6.5.3 氧化物与氢氧化物

参见6.4.3中的相应内容。

§6.6 铊

6.6.1 铊的发现简史

1861年英国化学家和物理学家克鲁克斯(Crooks W.,1832~1919)在用光谱分析鉴定硫酸厂的残渣时,发现两条从来没有见过的、带有新绿色的谱线,他断定残渣中必定含有一种新元素,并把它命名为"Thallium"(铊)。该词源自拉丁文"Thallos",意思是"刚发芽的嫩枝"即绿色。中文音译为铊,元素符号为Tl。次年,克鲁克斯用电解法制备出单质铊。

6.6.2 单质铊

铊在地壳中的含量为千万分之三,以低浓度分布在长石、云母和闪锌矿中,属于稀散元素。

1. 性质

铊是灰白色、重而软的金属,熔点576.7K,沸点为1 730K,密度为11.85g·cm^{-3},莫氏硬

度为 1.2～1.3。

室温下,铊就能与空气中的氧作用,失去光泽变得灰暗,生成厚的氧化亚铊 Tl_2O 膜。铊与氧作用还能生成 Tl_2O_3。

室温下,铊就能与卤素作用生成 TlX_3, TlX_3 不稳定,不存在 $TlBr_3$ 和 TlI_3。

高温时,铊能与硫、硒、碲、磷反应。

铊不溶于碱,与盐酸作用较慢,但能迅速溶解在硝酸、稀硫酸中,生成可溶性的盐。

2. 制备方法

铊主要是从硫化物矿焙烧的烟道灰中提取的,可用热水或稀硫酸浸取,再制成氯化亚铊或还原为金属。

粗铊常含有铅、锌、镍等杂质,用热的稀硫酸溶解铊,稍加稀释除去硫酸铅,再用盐酸和热的稀硫酸反复沉淀和溶解,将铊进一步提纯,最后电解为金属。

3. 应用与毒性

铊的某些化合物对红外辐射特别敏感或者在红外区有光传导性,主要用于红外探照灯、红外照相技术、红外夜视仪等。铊的某些化合物还可做有机合成的催化剂。

铊及其化合物对人体和生物体都有毒,可以制杀鼠药、杀虫剂,而人食人少量的铊盐可使毛发脱落。工业废水中不允许含铊,空气中铊的最高容许含量为 0.1mg · m^{-3},致死量为 1.75g 硫酸亚铊。

6.6.3 氧化物与氢氧化物

参见 6.4.3 中的相应内容。

6.6.4 卤化物

铊(Ⅰ)化合物比铊(Ⅲ)化合物稳定,铊(Ⅲ)卤化物很不稳定,加热即分解为铊(Ⅰ)卤化物和卤素。另外,铊(Ⅲ)没有溴化物和碘化物,这一点也说明了铊(Ⅲ)化合物具有强氧化性和不稳定性。

铊(Ⅰ)卤化物的制备方法和性质均与银(Ⅰ)卤化物相似。例如,氟化铊在水中的溶解度很大,而氯化铊、溴化铊、碘化铊则不溶于水。当溶液中有过量的卤离子时,可以形成 TlX_2^-、TlX_3^{2-}、TlX_4^{3-},使其溶解度增大。铊的卤化物在光敏性质上与相应的卤化银类似,即见光能分解。

铊(Ⅰ)卤化物和银(Ⅰ)卤化物的差别是 TlCl 不溶于氨水,而 AgCl 溶于氨水。

铊(Ⅰ)盐与相应的碱金属(K、Rb 等)盐是同晶型的,所以 Tl^+ 可以和碱金属离子相互替代。

表 6.5 铊(Ⅰ)、银(Ⅰ)卤化物的溶解度(298K)

名称 / 性质	F	Cl	Br	I
Tl(Ⅰ)溶解度(mol · dm^{-3})	3.49	1.25×10^{-2}	1.48×10^{-3}	1.7×10^{-4}
Ag(Ⅰ)溶解度(mol · dm^{-3})	14.20	1.25×10^{-5}	8.77×10^{-7}	1.22×10^{-8}

第 7 章 ⅣA 族元素

§7.1 ⅣA 族元素通性

第ⅣA 族包括碳、硅、锗、锡和铅五种元素，统称为碳族元素。其中碳和硅是非金属元素，锗、锡、铅是金属元素。

碳族元素原子的价电子层结构是 ns^2np^2，它们的最高氧化数为＋4，与它们的族数相一致。在锗、锡、铅中，随着原子序数的增大，稳定氧化数逐渐由＋4 变为＋2。这种递变规律在第Ⅲ、Ⅴ、ⅥA 族中也同样存在。这主要是由于 ns^2 电子对随着 n 值增大而逐渐稳定的结果。

碳族元素的电负性较大，要失去价电子层上的 1～2 个 p 电子成为正离子是很困难的。这从它们的电离能数据可以看出。因此，它们倾向于将电子激发到轨道上而形成较多的共价键。所以碳、硅的常见氧化数为＋4。

在碳族元素中碳、硅有自相成键的特性。例如 C—C 单键的键能比 Si—Si 单键的键能要大得多，所以碳的自相结合成链的能力最强。这就奠定了含碳的有机物的数量达到数百万种的基础。

表 7.1 碳族元素的性质

性质＼名称		碳	硅	锗	锡	铅
元素符号		C	Si	Ge	Sn	Pb
原子序数		6	14	32	50	82
相对原子质量		12.01	28.09	72.59	118.7	207.2
价电子层结构		$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
主要氧化数		(＋2)，＋4	(＋2)，＋4	＋2，＋4	＋2，＋4	＋2，(＋4)
共价半径(pm)		77	118	122	141	154
离子半径(pm)	M^{4+}	16	42	53	71	84
离子半径(pm)	M^{2+}	—	—	73	93	120
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		1 086	787	762	709	716
第二电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		2 353	1 577	1 537	1 412	1 450
第三电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		4 621	3 232	3 302	2 943	3 081
第四电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		6 223	4 356	4 410	3 930	4 083
电负性(鲍林标度)		2.25	1.90	2.01	1.96(Ⅳ) 1.80(Ⅱ)	2.33(Ⅳ) 1.87(Ⅱ)
单键键能($kJ \cdot mol^{-1}$)		345.6	222	188	146.4	—

在碳族元素中，由于碳的原子半径最小，电负性最大，电能也最高，又没有 d 轨道，所以碳

与本族其他元素之间的差异较大。主要表现在：(1)它的配位数仅限于4；(2)碳的成键能力最强；(3)原子间能形成多重键。

§7.2 碳

7.2.1 碳的发现简史

碳可以说是人类接触到的最早的元素之一，也是人类利用得最早的元素之一。自从人类在地球上出现以后，就和碳有了接触。由于闪电使木材燃烧后残留下来木炭，动物被烧死以后，便会剩下骨碳，人类在学会了怎样引火以后，碳就成为人类永久的"伙伴"了，所以碳是古代就已经知道的元素。发现碳的精确日期是不可能查清楚的，但从拉瓦锡(Lavoisier A. L.，1743～1794)1789年编制的《元素表》中可以看出，碳是作为元素出现的。碳在古代的燃素理论的发展过程中起了重要的作用。根据这种理论，碳不是一种元素，而是一种纯粹的燃素。由于研究煤和其他化学物质的燃烧，拉瓦锡首先指出碳是一种元素。

碳在自然界中存在有三种同素异形体——金刚石、石墨、C_{60}。金刚石和石墨早已被人们所知，拉瓦锡做了燃烧金刚石和石墨的实验后，确定这两种物质燃烧都产生了CO_2，因而得出结论，即金刚石和石墨中含有相同的"基础"，称为碳。正是拉瓦锡首先把碳列人元素周期表中。C_{60}是1985年由美国体斯顿赖斯大学的化学家克劳特(Kroto H. W.)等人发现的。它是由60个碳原子组成的一种球状的稳定的碳分子，是继金刚石和石墨之后的碳的第三种同素异形体。

碳元素的拉丁文名称Carbonium来自Carbon一词，就是"煤"的意思，它首次出现在1787年由拉瓦锡等人编著的《化学命名法》一书中。碳的英文名称是Carbon，元素符号为C。

7.2.2 碳单质

碳在地壳中的含量为0.027%，在自然界中分布很广。以化合物形式存在的碳有煤、石油、天然气、动植物体、石灰石、白云石、二氧化碳等。

目前全世界已经发现的化合物种类已达400多万种，其中绝大多数是碳的化合物，不含碳的化合物不超过10万种。在现有的112种元素中，除碳以外的111种元素，它们之间所形成的化合物数目，大约仅是碳这一种元素所形成化合物总数的1/40。碳是地球上化合物种类最多的元素。

众所周知，生命的基本单元氨基酸、核苷酸是以碳元素做骨架变化而来的。先是一节碳链一节碳链地接长，演变成为蛋白质和核酸；然后演化出原始的单细胞，又演化出虫、鱼、鸟、兽、猴子、猩猩，直至人类。这三四十亿年的生命交响乐，它的主旋律是碳的化学演变。可以说，没有碳就没有生命。碳是生命世界的栋梁之材。

纯净的、单质状态的碳有三种，它们是金刚石、石墨和C_{60}。它们是碳的三种同素异形体。

1. 金刚石

金刚石晶莹美丽，光彩夺目，是自然界最硬的矿石。在所有物质中，它的硬度最大。测定物质硬度的刻划法规定，以金刚石的硬度为10来度量其他物质的硬度。例如Cr的硬度为9，Fe为4.5，Pb为1.5，钠为0.4等。在所有单质中，金刚石的熔点最高，达3 823K。

金刚石晶体属立方晶系，是典型的原子晶体，每个碳原子都以sp^3杂化轨道与另外四个碳

原子形成共价键，构成正四面体。这是金刚石的面心立方晶胞的结构。

由于金刚石晶体中C—C键很强，所有价电子都参与了共价键的形成。晶体中没有自由电子，所以金刚石不仅硬度大，熔点高，而且不导电。

室温下，金刚石对所有的化学试剂都显惰性，但在空气中加热到1 100K左右时能燃烧成CO_2。

金刚石俗称钻石，除用作装饰品外，主要用于制造钻探用的钻头和磨削工具，它是重要的现代工业原料，价格十分昂贵。

2. 石墨

石墨乌黑柔软，是世界上最软的矿石。石墨的密度比金刚石小，熔点比金刚石仅低50K，为3 773K。

在石墨晶体中，碳原子以sp^2杂化轨道和邻近的三个碳原子形成共价单键，构成六角平面的网状结构。这些网状结构又连成片层结构。层中每个碳原子均剩余一个未参加sp^2杂化的p轨道，其中有一个未成对的p电子，同一层中这种碳原子中的m电子形成一个m中心m电子的大π键（π_m^m键）。这些离域电子可以在整个碳原子平面层中活动，所以石墨具有层向的良好导电、导热性质。

石墨的层与层之间是以分子间力结合起来的，因此石墨容易沿着与层平行的方向滑动、裂开。石墨质软具有润滑性。

由于石墨层中有自由的电子存在，因此石墨的化学性质比金刚石稍显活泼。许多分子和离子能渗入石墨层间形成插入化合物或称为层状化合物。例如用过量钾处理石墨，石墨片层和π电子体系不变，由于K的插入得到电子，$K \rightarrow K^+ + e^-$，使片层带负电荷，得到铜色、顺磁性的C_8K。它很活泼，在空气中能燃烧；加热则分解为蓝色的$C_{24}K$、$C_{36}K$、$C_{48}K$和$C_{60}K$。$C_{24}K$是还原烯烃和炔烃的催化剂。

由于石墨能导电，又具有化学惰性，耐高温，易于成型和机械加工，所以石墨被大量用来制作电极、高温热电偶、坩埚、电刷、润滑剂和铅笔芯。

3. C_{60}

20世纪80年代中期，人们发现了碳元素的第三种同素异形体——C_{60}。

①C_{60}的发现和结构特点

1996年10月7日，瑞典皇家科学院决定把1996年诺贝尔化学奖授予Curl R. F.（美国）、Kroto H. W.（英国）和Smalley R. E.（美国），以表彰他们对C_{60}的发现。

1985年9月初，在美国得克萨斯州赖斯大学的Smalley实验室里，Kroto等为了模拟N型红巨星附近大气中的碳原子簇的形成过程，进行了石墨的激光气化实验。他们从所得的质谱图中发现存在一系列由偶数个碳原子所形成的分子，其中有一个比其他峰强度大20～25倍的峰。此峰的质量数对应于由60个碳原子所形成的分子。

C_{60}分子是以什么样的结构而能稳定呢？层状的石墨和四面体结构的金刚石是碳的两种稳定存在形式。当60个碳原子以它们中的任何一种形式排列时，都会存在许多悬键，就会非常活泼，不会显示出如此稳定的质谱信号。这就说明C_{60}分子具有与石墨和金刚石完全不同的结构。由于受到建筑学家Buckminster Fuller用五边形和六边形构成的拱形圆顶建筑的启发，Kroto等认为C_{60}是由60个碳原子组成的球形32面体，即由12个五边形和20个六边形组成，只有这样C_{60}分子才不存在悬键。

在C_{60}分子中，每个碳原子以sp^2杂化轨道与相邻的三个碳原子相连，剩余的未参加杂化的一个p轨道在C_{60}球壳的外围和内腔形成球面大π键，从而具有芳香性。为了纪念Fuller，他们提出用Buckminsterfullerene来命名C_{60}，后来又将包括C_{60}在内的所有含偶数个碳所形成的分子通称为Fullerene，中译名为富勒烯。

②C_{60}的制备

用纯石墨作电极，在氦气氛中放电，电弧中产生的烟炱沉积在水冷反应器的内壁上，这种烟炱中存在着C_{60}、C_{70}等碳原子簇的混合物。

用萃取法从烟炱中分离提纯富勒烯，将烟炱放入索氏(Soxhlet)提取器中，用甲苯或苯提取，提取液中的主要成分是C_{60}和C_{70}以及少量C_{84}和C_{78}。再用液相色谱分离法对提取液进行分离，就能得到纯净的C_{60}溶液。C_{60}溶液是紫红色的，蒸发掉溶剂就能得到深红色的C_{60}微晶。

③C_{60}的用途

在C_{60}被发现的短短的十多年里，富勒烯已经广泛地影响到物理学、化学、材料学、电子学、生物学、医药学等各个领域，极大地丰富和提高了科学理论，同时也显示出其具有巨大的潜在应用前景。

据报道，对C_{60}分子进行掺杂，使C_{60}分子在其笼内或笼外俘获其他原子或集团，形成类C_{60}的衍生物。例如$C_{60}F_{60}$，就是对C_{60}分子充分氟化，给C_{60}球面加上氟原子，把C_{60}球壳中的所有电子"锁住"，使它们不与其他分子结合，因此$C_{60}F_{60}$表现出不容易粘在其他物质上的特性，其润滑性比C_{60}要好，可做超级耐高温的润滑剂，被视为"分子滚珠"。再如，把K、Cs、Tl等金属原子掺进C_{60}分子的笼内，就能使其具有超导性能。用这种材料制成的电机，只要很少电量就能使转子不停地转动。再有，$C_{60}H_{60}$这些相对分子质量很大的碳氢化合物热值极高，可做火箭的燃料，等等。

7.2.3 碳的成键特征

碳在元素周期表中属第ⅣA族头一名元素，位于非金属性最强的卤素元素和金属性最强的碱金属之间。它的价电子层结构为$2s^22p^2$，在化学反应中它既不容易失去电子，也不容易得到电子，难以形成离子键，而是形成特有的共价键。它的最高共价数显然为4。

1. C原子sp^3杂化

碳原子的4个sp^3轨道可以生成4个σ键，形成正四面体构型。例如金刚石、甲烷、四氯化碳、乙烷等。

在甲烷分子中，C原子4个sp^3杂化轨道与4个H原子生成4个σ共价键，分子构型为正四面体结构。

2. C原子sp^2杂化

这种杂化的碳原子生成3个σ键，1个π键，呈现平面三角形构型。例如石墨、$COCl_2$、C_2H_4、C_6H_6等。

在$COCl_2$分子中，C原子除以3个sp^2杂化轨道分别与2个Cl原子和1个O原子各生成1个共价键外，它的未参加杂化的那个p轨道中的未成对的p电子与O原子中的对称性相同的1个p轨道上的p电子生成了一个π共价键，所以在C和O原子之间是共价双键，分子构型为平面三角形。

3. C 原子 *sp* 杂化①

这种杂化的碳原子生成 2 个 σ 键、2 个 π 键，直线形构型。例如 CO_2、HCN、C_2H_2 等。

在 CO_2 分子中，C 原子以 2 个 *sp* 杂化轨道分别与 2 个 O 原子生成 2 个 σ 共价键，它的 2 个未参加杂化的 *p* 轨道上的 2 个 *p* 电子分别与 2 个 O 原子的对称性相同的 2 个 *p* 轨道上的 3 个 *p* 电子形成 2 个三中心四电子的大 π 键 Π_3^4，所以 CO_2 是 2 个双键。

在 HCN 分子中，C 原子除分别与 H 和 N 原子各生成 1 个 σ 共价键外，还与 N 原子生成了 2 个正常的 π 共价键，所以在 HCN 分子中是一个单键和 1 个叁键。

4. C 原子 *sp* 杂化②

这种杂化的碳原子生成 1 个 σ 键，1 个 π 键，1 个配位 π 键和 1 对孤电子对，为直线形构型。例如在 CO 分子中，C 原子与 O 原子除了生成一个 σ 共价键和 1 个正常的 π 共价键外，C 原子中未参加杂化的 1 个空的 *p* 轨道可以接受来自 O 原子的一对孤电子对而形成一个配位 π 键，所以 CO 分子中 C 与 O 之间是叁键，还有 1 对孤电子对。

碳原子不仅仅可以形成单键、双键和叁键，碳原子之间还可以形成长长的直链、环形链、支链等等。纵横交错，变幻无穷，再配合上氢、氧、硫、磷和金属原子，就构成了种类繁多的碳化合物。

7.2.4 二氧化碳

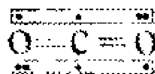
CO_2 是无色、无臭的气体，在大气中约占 0.03%，海洋中约占 0.014%，它还存在于火山喷射气和某些泉水中。地面上的 CO_2 气主要来自煤、石油、天然气及其他含碳化合物的燃烧、碳酸钙矿石的分解、动物的呼吸以及发酵过程。

当太阳光通过大气层的时候，CO_2 吸收波长 13～17μm 的红外线，这如同给地球罩上了一层硕大无比的塑料薄膜，留住温暖的红外线，不让它散失掉，使地球成为昼夜温差不太悬殊的温室。CO_2 的温室效应为生命提供了舒适的生活环境，它还为生命提供了基本的材料，它是绿色植物进行光合作用的原料。绿色植物每年通过光合作用，将大气里 CO_2 含的 1.5×10^{11}kg 碳，变成纤维素、淀粉和蛋白质，并且放出 O_2 气，供给动物和人类食用。

绿色植物一直维持着大气中 O_2 和 CO_2 的平衡，但近年来随着全世界工业的高速发展和由此带来的海洋污染，使大气中 CO_2 越来越多，据估计每年约增加百万分之二到四。这被认为是对全球气温普遍升高有影响的一个重要因素。

1. CO_2 的结构

在 CO_2 分子中，碳原子采用 *sp* 杂化轨道与氧原子成键：

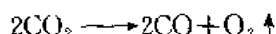


C 原子的两个 *sp* 杂化轨道分别与一个 O 原子生成两个 σ 键。C 原子上两个未参加杂化的 *p* 轨道与 *sp* 杂化轨道成直角，并且从侧面同氧原子的 *p* 轨道分别肩并肩地发生重叠，生成两个三中心四电子的离域 π 键 Π_3^4。因此，缩短了碳、氧原子间的距离，使 CO_2 中碳氧键具有一定程度的叁键特征。例如已知 C—O 单键键长(在 H_3CH_2C-OH 中) 为 148pm，C═O 双键键长(在 CH_3COCH_3 中)为 124pm，C≡O 叁键键长(在 CO 中)为 112.8pm。而 CO_2 中碳氧键的键长为 116pm，介于 C═O 和 C≡O 键长之间。

决定分子形状的是 *sp* 杂化轨道，CO_2 为直线形分子。

2. CO_2 的性质

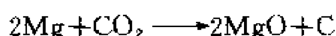
CO_2 分子没有极性，因此分子间作用力小，熔点、沸点低，键能大，原子间作用力强，分子具有很高的热稳定性。例如在 2 273K 时 CO_2 只有 1.8%发生分解：



CO_2 临界温度高，加压时易液化，液态 CO_2 的气化热很高，217K 时为 25.1kJ · mol^{-1}。当液态 CO_2 自由蒸发气化时，一部分 CO_2 被冷凝成雪花状的固体，这种固体俗称"干冰"。它是分子晶体，在常压下，干冰不经熔化，于 194.5K 时直接升华气化，因此常用做制冷剂。

CO_2 是酸性氧化物，它能与碱反应。工业上，纯碱 Na_2CO_3、小苏打 $NaHCO_3$、碳酸氢氨 NH_4HCO_3、铅白颜料 $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$、啤酒、饮料、干冰等生产中都要使用大量的 CO_2。

一般而言，CO_2 不助燃，空气中含 CO_2 量达到 2.5%时，火焰就会熄灭。所以 CO_2 是目前大量使用的灭火剂。但着火的镁条在 CO_2 气中能继续燃烧，说明 CO_2 不助燃也是相对的：



CO_2 不活泼，但在高温下能与碳或活泼的金属(镁、铝等)反应。

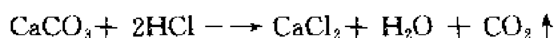
CO_2 虽然无毒，但若在空气中的含量过高，也会使人因为缺氧而发生窒息。人进入地窖时应手持燃着的蜡烛，若烛灭，则表示窖内 CO_2 浓度过高，暂不宜进人。

3. CO_2 的制备

在工业上可利用煅烧石灰石生产石灰，以及通过酿造工业而得到大量的 CO_2 副产物：



在实验室中则常用碳酸盐和盐酸作用来制备 CO_2：

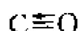


7.2.5 一氧化碳

CO 也是一种无色、无臭的气体。

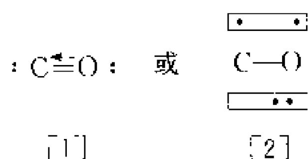
1. CO 的结构

按照杂化轨道理论，在 CO 分子中，碳原子采取 sp 杂化与氧原子成键。C 原子的 2 个 p 电子可与 O 原子的 2 个成单的 p 电子形成一个 σ 键和一个 π 键，O 原子上的成对的 p 电子还可以与 C 原子上的一个空的 $2p$ 轨道形成一个配位键。由一个原子提供电子对为两个原子所共用而形成的共价键，称为配位键。用←表示配位键，箭头指向接受电子对的原子。CO 成键的一对电子是 O 原子单独提供的，C 原子提供空轨道接受电子。其结构式可表示为：



按照分子轨道理论，从 CO 分子的分子轨道能级图可以看出，C 原子核外有 4 个价电子，其电子结构式为 $2s^2 2p^2$；O 原子核外有 6 个价电子，其电子结构式为 $2s^2 2p^4$。由于 C 和 O 原子的相应的原子轨道能量相近，因此互相重叠形成 CO 分子的分子轨道。CO 分子的分子轨道式可以表示为：$CO[KK(\sigma 2s)^2(\sigma 2s^*)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2]$。

由此可以很自然地得出结论，对成键有贡献的是 $(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma 2p_x)^2$，所以 CO 分子中有两个 π 键和一个 σ 键，是三重键结合的。又因为在原子状态时，由氧提供给分子轨道的价电子数比由碳原子提供的价电子数多 2 个，所以三重键中有一对电子完全是从氧原子来的。据此，CO 分子的价键结构式可以表示为：



[1]式中的箭头表示由氧单方面提供一对电子为两个原子共用而形成的共价键，亦称为配位键。

[2]式中的[••]表示π配位键，两个圆点偏于一侧，则表示这对电子在原子状态时是在氧原子的轨道上，而在形成CO分子后，也还是比较靠近氧原子核的。

这种包含有配位键的三重键结构能够圆满地解释键能大、键长短、偶极矩几乎等于零的事实。如果没有配位键的话，CO应该是极性很强的分子，因为O原子的电负性要比C原子大得多，但是由于配位键的存在，使O原子略带正电荷，C原子略带负电荷，两种因素相互抵消，所以CO的偶极矩几乎等于零。

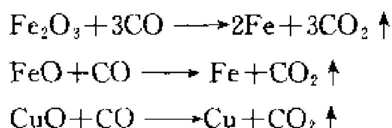
CO分子和N_2分子中各有10个价电子，它们是等电子体，亦称为等电子分子。等电子分子轨道电子排布和成键情况及性质非常相似。

在CO分子中，因C原子略带负电荷，故这个C原子比较容易向其他有空轨道的原子提供电子对而形成配位键并生成许多羰基化合物。这也是CO分子的键能虽然比N_2分子的大，而它却比较活泼的一个原因。

2. CO的性质

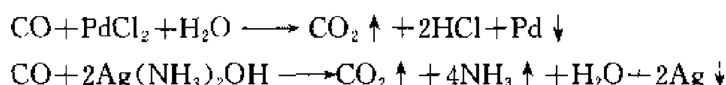
①CO是一种很好的还原剂

在高温下，CO可以从许多金属氧化物中夺取氧，使金属还原。冶金工业中用焦炭作还原剂，实际上起重要作用的是CO：



$$Fe_2O_3+3CO \longrightarrow 2Fe+3CO_2\uparrow$$
$$FeO+CO \longrightarrow Fe+CO_2\uparrow$$
$$CuO+CO \longrightarrow Cu+CO_2\uparrow$$

在常温下，CO还能使一些化合物中的金属离子还原。例如：CO能使二氯化钯溶液、银氨溶液变黑，其反应十分灵敏，可用于检测微量CO的存在：



$$CO+PdCl_2+H_2O \longrightarrow CO_2\uparrow+2HCl+Pd\downarrow$$
$$CO+2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow CO_2\uparrow+4NH_3\uparrow+H_2O+2Ag\downarrow$$

②CO是一种重要的配体

CO能与许多过渡金属加合生成金属羰基化合物，例如$Fe(CO)_5$、$Ni(CO)_4$和$Cr(CO)_6$等。我们以$Ni(CO)_4$为例来说明羰基化合物的成键特征。

在金属羰基化合物中，CO以C和金属相连。从CO的分子轨道能级图我们已经知道，CO一方面有非键电子对(孤电子对)可以给予金属原子的空轨道，形成σ配位键。另一方面，CO还有空的反键π^*轨道可以接受金属原子的d电子对，与金属原子的d轨道重叠生成π键。这种π键是由金属原子单方面提供电子对到配位体(CO)的空轨道上，所以称为反馈键或配位π键。反馈键正好可以减少由于生成σ配键所引起的金属原子上过多的负电荷的积累。

在羰基化合物中，金属呈低氧化态，具有较多的价电子，有利于形成反馈键。如在$Ni(CO)_4$中，Ni原子为零价，价电子为$3d^84s^2$，Ni原子采用sp^3杂化轨道接受4个CO提供的非键电子对形成σ配位键。另外，Ni原子上的d电子对反馈到CO的空的反键π^*轨道上去，生成反馈

键。由于σ配位键和反馈键两种成键作用是同时进行的，因而使金属与CO生成的羰基化合物具有很高的稳定性。

羰基化合物一般是剧毒的。CO对动物和人类的高度毒性亦产生于它的加合作用。它能与血液中的血红素（一种Fe的配合物）结合生成羰基化合物，使血液失去输送氧的作用，导致组织低氧症。如果血液中50%的血红素与CO结合，即可引起心肌坏死。空气中只要有1/800（体积比）的CO就能使人在半小时内死亡。

③CO的活泼性

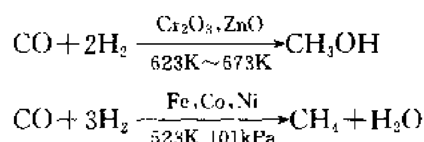
CO相当活泼，它很容易同O、S、H以及卤素F_2、Cl_2、Br_2相化合。

(a)CO能在空气中燃烧，生成CO_2，并放出大量的热：



$$2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2+565kJ\cdot mol^{-1}$$

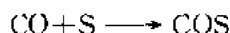
(b) CO与H_2反应，可生成甲醇和某些有机化合物：



$$CO+2H_2 \xrightarrow[623K\sim673K]{Cr_2O_3,ZnO} CH_3OH$$

$$CO+3H_2 \xrightarrow[523K\ 101kPa]{Fe,Co,Ni} CH_4+H_2O$$

(c) CO与S反应，生成硫化碳酰：



$$CO+S \longrightarrow COS$$

(d) CO与卤素F_2、Cl_2、Br_2反应，可以生成卤化碳酰，卤化碳酰很容易被水分解，并与氨作用生成尿素：



$$CO+Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

氯化碳酰又名“光气”，是极毒的，但仍以较大的量而生产，用于制造甲苯二异氰酸酯。这是生产聚氨酯塑料的一种中间体。

3. CO的制备

①实验室制备CO气体的方法

(a)甲酸滴加到热的浓硫酸中脱水：



$$HCOOH \xrightarrow{浓硫酸} CO\uparrow + H_2O$$

(b)将草酸晶体与浓硫酸共热：



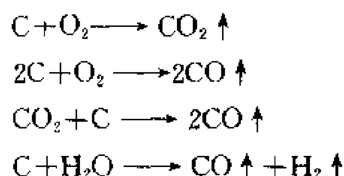
$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{浓硫酸} CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O$$

使反应中产生的混合气体通过固体NaOH，可吸收掉CO_2而得到纯的CO气体。

②工业上制备CO气体的方法

工业上CO的主要来源为水煤气、发生炉煤气和煤气。

水煤气是CO和H_2的一种等分子混合物，是由空气和水蒸气交替地通入赤热的碳层时得到的：



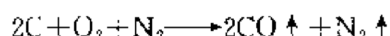
$$C+O_2 \longrightarrow CO_2\uparrow$$

$$2C+O_2 \longrightarrow 2CO\uparrow$$

$$CO_2+C \longrightarrow 2CO\uparrow$$

$$C+H_2O \longrightarrow CO\uparrow + H_2\uparrow$$

发生炉煤气是CO和N_2各占二分之一体积的混合物，是由有限量的空气通过赤热的碳层时反应得到的：



$$2C+O_2+N_2 \longrightarrow 2CO\uparrow+N_2\uparrow$$

煤气是CO、H_2、CH_4和CO_2的一种混合物。水煤气、发生炉煤气和煤气都是重要的工业气体燃料。

表 7.2　CO_2和CO的物理性质和结构参数

物理性质、结构参数 \ 名称	CO_2	CO
熔点(K)	329.6(5.065×10^5Pa)	68(1.013×10^5Pa)
沸点(K)	194.5	81.6
临界温度(K)	304	132.8
临界压强(1.013×10^5Pa)	75.3	34.5
水中溶解度(273K)	$1.713dm^3\cdot dm^{-3}H_2O$	$0.035dm^3\cdot dm^{-3}H_2O$
$\Delta_f G^\ominus_m$ ($kJ\cdot mol^{-1}$)	−394.6	−137.2
键长(pm)	116	113
键能($kJ\cdot mol^{-1}$)	531.4	1 070.3
电离势($kJ\cdot mol^{-1}$)	1 330.5	1 351.7
偶极矩($C\cdot m$)	0	0.4×10^{-30}

7.2.6　碳酸和碳酸盐

CO_2能溶于水生成碳酸H_2CO_3，碳酸是一种弱酸，仅存在于水溶液中，pH 约等于 4。

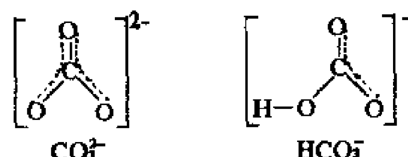


图 7.1　碳酸根离子和碳酸氢根离子

H_2CO_3为二元酸，必能生成两类盐：碳酸盐和碳酸氢盐。C 原子在这两种离子中均采取 sp^2 杂化轨道与外来的 4 个电子生成四个键，离子为平面三角形(图 7.1)。了解这两类盐在水中的溶解性、水解性和热稳定性很重要。

1. 溶解性

碳酸盐：铵和碱金属(Li 除外)的碳酸盐易溶于水，其他金属的碳酸盐难溶于水。例如$(NH_4)_2CO_3$、Na_2CO_3、K_2CO_3等易溶于水，$CaCO_3$、$MgCO_3$等难溶于水。

碳酸氢盐：对于难溶的碳酸盐来说，其相应的碳酸氢盐却有较大的溶解度。例如难溶的碳酸钙矿石在CO_2和水的长期侵蚀下，可以部分地转变为$Ca(HCO_3)_2$而溶解：



$$CaCO_3+CO_2+H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

对于易溶的碳酸盐来说，其相应的碳酸氢盐却有相对较低的溶解度。例如向浓的碳酸氨溶液中通入CO_2至饱和，便可沉淀出NH_4HCO_3，这是工业上生产碳铵肥料的基础。

溶解度的反常与HCO_3^-离子通过氢键形成双聚或多聚链有关(见图 7.2)。

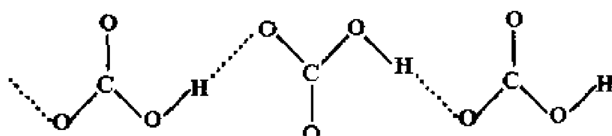
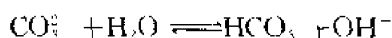


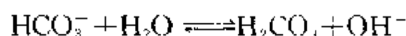
图 7.2　多聚链状的 HCO_3^- 离子

2. 水解性

碱金属和铵的碳酸盐和碳酸氢盐在水溶液中均因水解而分别显强碱性和弱碱性：



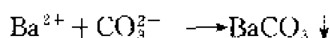
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

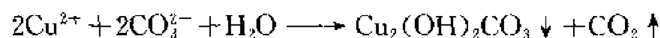
在金属盐类（碱金属和铵盐除外）溶液中加入 CO_3^{2-} 离子时，产物可能是碳酸盐、碱式碳酸盐或氢氧化物。究竟是哪种产物呢？一般来说：

①氢氧化物碱性较强的离子，即不水解的金属离子，可沉淀为碳酸盐。例如：

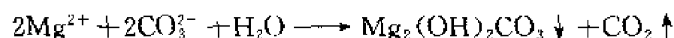


$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow BaCO_3 \downarrow$$

②氢氧化物碱性较弱的离子，如 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Mg^{2+} 等，若其氢氧化物和碳酸盐的溶解度相差不多，则可沉淀为碱式碳酸盐。例如：



$$2Cu^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$$

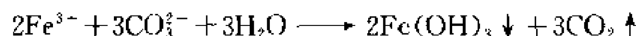


$$2Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow Mg_2(OH)_2CO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$$

③强水解性的金属离子（特别是两性的），其氢氧化物的溶度积小的离子，如 Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+} 等，将沉淀为氢氧化物。例如：



$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$



$$2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$

因此碳酸钠、碳酸铵常用作金属离子的沉淀剂。

3. 热稳定性

热不稳定性是碳酸盐的一个重要性质，一般来说，有下列热稳定性顺序：

碱金属的碳酸盐＞碱土金属的碳酸盐＞副族元素和过渡元素的碳酸盐

在碱金属和碱土金属各族中，阳离子半径大的碳酸盐＞阳离子半径小的碳酸盐。

碳酸盐受热分解的难易程度还与阳离子的极化作用有关。阳离子的极化作用越大，碳酸盐就越不稳定。例如 H^+（质子）的极化作用超过一般金属离子，所以在热稳定性上碳酸盐＞碳酸氢盐＞碳酸。

例如：



$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

§7.3　硅

7.3.1　硅的发现简史

硅石（硅的氧化物）、水晶早为古代人所认识，古埃及就已经用石英砂为原料制造玻璃。由于硅石化学性质稳定，除了氢氟酸外，什么酸也不能侵蚀它、溶解它，因此长期以来人们把它看

成是不能再分的简单物质。大约在18世纪70年代，化学家们用萤石与硫酸作用发现氢氟酸以后，便打开了人们认识硅石复杂组成的大门。尤其在电池发明以后，化学家们利用电池获得了活泼的金属钾、钠，初步找到了把硅从它的化合物中分离出来的途径。

1823年，瑞典化学家贝采里乌斯(Berzelius J. J.，1779～1848)用金属钾还原四氟化硅或用金属钾与氟硅酸钾共热，首次制得较纯的粉状单质硅。

硅的拉丁名称Silex(所有格为Silics)即"石头"的意思。早期化学家把燧石及类似的岩石(如硅石)称为"Silica"，贝采里乌斯在硅石中发现新元素硅时，简单地在该词后加上一个供非金属用的后缀"on"，结果就是Silicon，汉语曾音译为"矽"，因与锡同音，后改成"硅"，元素符号为"Si"。

7.3.2 单质硅

硅在地壳中的丰度为27.7%，在所有的元素中居第二位，地壳中含量最多的元素氧和硅结合形成的二氧化硅SiO_2，占地壳总质量的87%。硅以大量的硅酸盐矿和石英矿存在于自然界中。如果说碳是组成生物界的主要元素，那么，硅就是构成地球上矿物界的主要元素。

我们脚下的泥土、石头和沙子，我们使用的砖、瓦、水泥、玻璃和陶瓷等等，这些我们在日常生活中经常遇到的物质，都是硅的化合物。硅，真是遍布世界、俯拾皆是的元素。

由于硅易于与氧结合，因而自然界中没有游离态的硅存在。下面我们介绍硅的性质、用途和制备方法。

1. 物理性质

硅有晶态和无定形两种同素异形体。晶态硅又分为单晶硅和多晶硅，它们均具有金刚石晶格，晶体硬而脆，具有金属光泽，能导电，但导电率不及金属，且随温度升高而增加，具有半导体性质。晶态硅的熔点1 410℃，沸点2 355℃，密度2.32～2.34g/cm^3，莫氏硬度为7。

单晶硅和多晶硅的区别是，当熔融的单质硅凝固时，硅原子以金刚石晶格排列成许多晶核。如果这些晶核长成晶面取向相同的晶粒，则形成单晶硅。如果这些晶核长成晶面取向不同的晶粒，则形成多晶硅。多晶硅与单晶硅的差异主要表现在物理性质方面，例如在力学性质、电学性质等方面，多晶硅均不如单晶硅。多晶硅可作为拉制单晶硅的原料。单晶硅可算得上是世界上最纯净的物质了，一般的半导体器件要求硅的纯度在六个9以上。大规模集成电路的要求更高，硅的纯度必须达到九个9。目前，人们已经能制造出纯度为十二个9的单晶硅。单晶硅是电子计算机、自动控制系统等现代科学技术中不可缺少的基本材料。

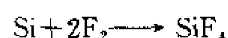
无定形硅是一种黑灰色的粉末。

2. 化学性质

硅在常温下不活泼，其主要的化学性质如下：

①与非金属作用

常温下Si只能与F_2反应，在F_2中瞬间燃烧，生成SiF_4：



$$Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$$

加热时，能与其他卤素反应生成卤化硅，与氧反应生成SiO_2：



$$Si + 2X_2 \longrightarrow SiX_4 \qquad (X=Cl,Br,I)$$



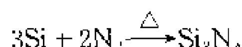
$$Si + O_2 \xrightarrow{\triangle} SiO_2$$

在高温下，硅与碳、氮、硫等非金属单质化合，分别生成碳化硅SiC、氮化硅Si_3N_4和硫化硅

SiS_2 等：



$$Si+C \xrightarrow{\triangle} SiC$$



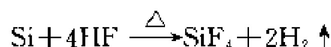
$$3Si+2N_2 \xrightarrow{\triangle} Si_3N_4$$



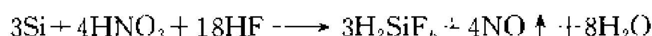
$$Si+2S \xrightarrow{\triangle} SiS_2$$

②与酸作用

Si 在含氧酸中被钝化，但与氢氟酸及其混合酸反应，则生成 SiF_4 或 H_2SiF_6：



$$Si+4HF \xrightarrow{\triangle} SiF_4+2H_2\uparrow$$



$$3Si+4HNO_3+18HF \longrightarrow 3H_2SiF_6+4NO\uparrow+8H_2O$$

③与碱作用

无定形硅能与碱猛烈反应生成可溶性硅酸盐，并放出氢气：



$$Si+2NaOH+H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3+2H_2\uparrow$$

④与金属作用

硅还能与钙、镁、铜、铁、铂、铋等化合，生成相应的金属硅化物。

3. 硅的用途

①高纯的单晶硅是重要的半导体材料。在单晶硅中掺入微量的第ⅢA 族元素，形成 p 型硅半导体；掺入微量的第ⅤA 族元素，形成 N 型硅半导体；将 N 型和 P 型半导体结合在一起，就可做成太阳能电池，将辐射能转变为电能。硅在开发能源方面是一种很有前途的材料。

②硅是金属陶瓷、宇宙航行的重要材料。将陶瓷和金属混合烧结，制成金属-陶瓷复合材料，这种材料耐高温、富韧性、可以切割，既继承了金属、陶瓷各自的优点，又弥补了两者的先天缺陷。第一架航天飞机"哥伦比亚号"之所以能抵挡住高速穿行于稠密大气时摩擦产生的高温，全靠它那 31 000 块硅瓦拼砌成的外壳。

③用于光导纤维通信。光纤通信是最新的现代通信手段。用纯二氧化硅拉制出高透明度的玻璃纤维，激光在玻璃纤维的通路里，无数次地全反射向前传输，代替了笨重的电缆。光纤通信容量高，一根头发丝那么细的玻璃纤维，可以同时传输 256 路电话。它还不受电、磁干扰，不怕窃听，具有高度的保密性。光纤通信将会使 21 世纪人类的生活发生革命性巨变。

④性能优异的硅有机化合物。有机硅塑料是极好的防水涂布材料，在地下铁道四壁喷涂有机硅，可以一劳永逸地解决渗水问题。在古文物、雕塑的外表，涂一层薄薄的有机硅塑料，可以防止青苔滋生，抵挡风吹雨淋和风化。天安门广场上的人民英雄纪念碑表面，由于经过有机硅塑料处理，因此永远洁白、清新。

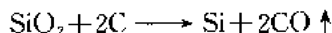
硅橡胶具有良好的绝缘性能，长期不龟裂、不老化，没有毒性，还可以作为医用高分子材料。

硅油是一种很好的润滑剂。由于它的粘度受温度变化的影响小，流动性好，蒸气压低，因而在高温或寒冷的环境中都能使用。

硅元素进入有机世界，将它优异的无机性质揉进有机物里，使有机硅化合物别具一格，开辟了新的领域。

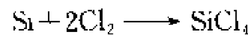
4. 硅的制备

工业上用焦炭在电炉中将石英砂还原，先得到粗 Si：



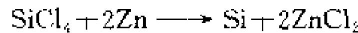
$$SiO_2+2C \longrightarrow Si+2CO\uparrow$$

然后，将粗 Si 再转变成四氯化硅：



$$Si + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4$$

用精馏的方法将 $SiCl_4$ 提纯后，再用纯锌或镁还原 $SiCl_4$ 得到较高纯度的单质硅：



$$SiCl_4 + 2Zn \longrightarrow Si + 2ZnCl_2$$

最后用物理方法——区域熔融法——来进一步提纯，得到高纯度的硅。

7.3.3 二氧化硅

自然界天然存在的二氧化硅叫做硅石，它约占地壳总质量的 12%。二氧化硅分为晶态和无定形两大类。晶态二氧化硅主要存在于石英矿中，它常以石英、鳞石英和方石英三种变体形式出现。某些石英矿有特殊的名称，如大而透明的石英晶体叫水晶，紫水晶、玛瑙和碧玉都是含杂质的有色晶体。砂子也是混有杂质的石英细粒。硅藻土和蛋白石则是无定型二氧化硅矿石，它们都是含不定量结晶水的二氧化硅 $SiO_2 \cdot nH_2O$。

让我们从 SiO_2 的结构、性质、用途三个方面来介绍 SiO_2。

1. SiO_2 的结构

SiO_2 通过 Si—O 键形成三维网格的原子晶体。在此晶体中，每个 Si 原子采取 sp^3 杂化，以 4 个共价键与 4 个氧原子结合形成 SiO_4 四面体，而许多四面体又通过顶点的氧原子连成一个整体，即每个氧原子为两个四面体所共有。因此，从总体上看，Si : O = 1 : 2，所以二氧化硅的最简式为 SiO_2，但是此式不像 CO_2，它并不表示单个分子。

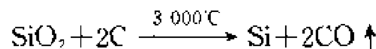
2. SiO_2 的性质

SiO_2 的结构和性质与 CO_2 不同。在常温常压下，SiO_2 为固体，是原子晶体，而且 Si—O 的键能很高，所以石英的硬度大，熔点高。CO_2 则为气体，是分子晶体。因为 C 的原子半径比 Si 的小，在 C═O 之间可以形成双键，而 Si 则不能。比较键能的大小，也可以知道 Si═O 键不及 C═O 键稳定。

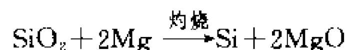
表 7.3 SiO_2 与 CO_2 性质比较

性质 \ 名称	SiO_2	CO_2
形态	固态	气态
晶型	原子晶体	分子晶体
键能	Si—O 452	C—O 357.7
($kJ \cdot mol^{-1}$)	Si═O 640.2	C═O 798.9

SiO_2 的化学性质不活泼，在高温下不能被 H_2 还原，只能被碳、镁或铝还原：

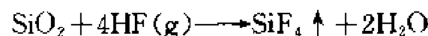


$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{3\,000℃} Si + 2CO\uparrow$$

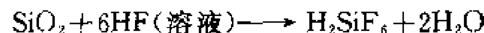


$$SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{灼烧} Si + 2MgO$$

除单质氟、氟化氢及氢氟酸外，SiO_2 不与其他卤素的酸类作用。SiO_2 遇 HF 气体或溶液，将生成 SiF_4 或易溶于水的氟硅酸：



$$SiO_2 + 4HF(g) \longrightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$



$$SiO_2 + 6HF(溶液) \longrightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

二氧化硅为酸性氧化物，它能溶于热的强碱溶液或溶于熔融的碳酸钠中，生成可溶性的硅

酸盐：



$$SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{\triangle} Na_2SiO_3 + H_2O$$



$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{熔融} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

玻璃的主要成分是 SiO_2，所以玻璃能被碱腐蚀。

3. SiO_2 的用途

石英在 1 900K 左右熔化成粘稠液体，内部结构 SiO_4 四面体是杂乱排列的，故其结构呈无定形，冷却时因粘度大不易再结晶，变成过冷液体，称为石英玻璃。石英玻璃具有许多特殊性质，如它的热膨胀系数小，可以耐受温度的剧变，用以制造耐高温的仪器。

石英可以拉成丝，这种丝具有很高的强度和弹性，是制作光导纤维的原料。水晶可以制作镜片或光学仪器，玛瑙和碧玉可以做装饰宝石。硅藻土为多孔性物质，可以做工业用吸附剂和保温、隔音材料。

7.3.4 硅酸与硅胶

1. 硅酸

硅酸是一种白色的胶冻状或絮状的固体，其组成较复杂，往往随生成条件而变，常用通式 $xSiO_2 \cdot yH_2O$ 来表示，是无定形 SiO_2 的水合物。目前被确认的硅酸有：

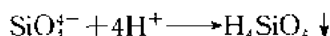
偏硅酸	H_2SiO_3	$x=1, y=1$,	$SiO_2 \cdot H_2O$
二偏硅酸	$H_2Si_2O_5$	$x=2, y=1$,	$2SiO_2 \cdot H_2O$
正硅酸	H_4SiO_4	$x=1, y=2$,	$SiO_2 \cdot 2H_2O$
焦硅酸	$H_6Si_2O_7$	$x=2, y=3$,	$2SiO_2 \cdot 3H_2O$

在各种硅酸中以偏硅酸的组成最简单，所以也常用 H_2SiO_3 代表硅酸。硅酸是个二元弱酸，在水中的溶解度较小，溶液呈微弱的酸性。其电离常数为：

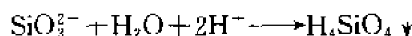
$$K_1^\ominus = 3.0\times10^{-10}$$

$$K_2^\ominus = 2.0\times10^{-12}$$

SiO_2 是硅酸的酸酐，但 SiO_2 不溶于水，所以硅酸不能由 SiO_2 与水直接作用制得，只能用可溶性硅酸盐与酸作用生成：



$$SiO_4^{4-} + 4H^+ \longrightarrow H_4SiO_4\downarrow$$



$$SiO_3^{2-} + H_2O + 2H^+ \longrightarrow H_4SiO_4\downarrow$$

刚生成时主要是 H_4SiO_4，并不立即沉淀，而是以单分子形式存在于溶液中。当放置一段时间后，H_4SiO_4 就逐渐缩合成多硅酸的胶体溶液，即硅酸溶胶。在溶胶中再加酸或电解质，便可沉淀出白色透明、软而有弹性的固体，即硅酸凝胶。硅酸凝胶烘干并活化，便可制得硅胶。若把凝胶用 $CoCl_2$ 溶液浸泡，则可制得变色硅胶。

2. 硅胶

硅胶是一种具有物理吸附作用的吸附剂，可以再生而反复使用，在实际工作中常用它作干燥剂和催化剂的载体。

硅胶的制备方法是：将适量的 Na_2SiO_3 溶液与酸混合，调节用量，使生成的凝胶中含 8%～10%的 SiO_2，将凝胶静置 24h，使其老化，然后用热水洗去反应生成的盐，将洗净的凝胶在 333K～343K 烘干，并徐徐升温到 573K 活化，即得到多孔性硅胶。若将硅酸凝胶用 $CoCl_2$ 溶液

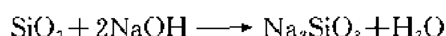
浸泡，则干燥活化后可制得变色硅胶。因为无水 $CoCl_2$ 为蓝色，水合 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 为红色，所以根据变色硅胶由蓝变红可以判断硅胶的吸水程度。

7.3.5 硅酸盐与分子筛

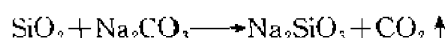
硅酸盐是由多种多样的硅酸根离子与各种金属离子结合而成的一大类硅的含氧酸盐。硅酸盐可分为可溶性和不溶性两大类，天然存在的硅酸盐都是不溶性的，结构较复杂。只有钠、钾的某些硅酸盐是可溶性的。硅酸钠就是最常见的可溶性硅酸盐。

1. 硅酸钠

硅酸钠可由石英砂 SiO_2 与烧碱或纯碱反应来制备(在 SiO_2 的性质中已经介绍过了：



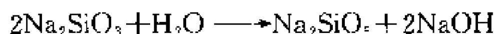
$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$



$$SiO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

工业上制备硅酸钠的方法是：将不同比例的 Na_2CO_3 和 SiO_2 混合后放在反射炉中煅烧(约 1600K)，可以得到组成不同的多种硅酸钠盐，最简单的一种是偏硅酸钠 Na_2SiO_3。煅烧后的产物是一种玻璃态物质，常因含有铁盐杂质而呈蓝绿色。它溶于水成粘稠溶液，即成商品，俗称"水玻璃"，又名"泡花碱"。其化学组成为 $Na_2O \cdot nSiO_2$。

水玻璃在建筑上用作粘合剂，木材、织物经它浸泡后可以防腐、防火。由于硅酸钠水解使溶液显强碱性，因此水玻璃还可用作洗涤剂的添加物。



$$2Na_2SiO_3 + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_5 + 2NaOH$$

水玻璃还是制硅胶和分子筛的原料。

2. 天然硅酸盐

自然界存在的各种天然硅酸盐矿物约占地壳质量的 95%，最重要的天然硅酸盐是铝硅酸盐。

硅酸盐矿的复杂性在其阴离子，而阴离子的基本结构单元和 SiO_2 一样，是硅氧四面体。硅氧四面体通过以下几种方式组成了各种不同的硅酸根阴离子：

①单个的硅氧四面体，形成正硅酸盐，硅氧比为 1∶4，例如橄榄石 Mg_2SiO_4、锆英石 $ZrSiO_4$。

②两个硅氧四面体共用一个角顶氧原子，硅氧比为 2∶7，例如钪钇石 $Sc_2Si_2O_7$，锌黄石 $Ca_2ZnSi_2O_7$。

③有限个硅氧四面体通过共用两个角顶氧原子而形成的环状结构，硅氧比为 1∶3，例如蓝锥石 $BaTiSi_3O_9$、绿柱石 $Be_3Si_6O_{18}$。

④无限个硅氧四面体通过共用两个角顶氧原子而形成的单链状结构(这类硅酸盐具有纤维状结构)，硅氧比为 1∶3，例如透辉石 $CaMg(SiO_3)_2$。

⑤如果上述的单链状结构中，部分硅氧四面体通过第二个角顶氧原子与另一个单链中的部分硅氧四面体共用，则形成双链状结构，硅氧比为 4∶11，例如透闪石(角闪石棉) $(HO)2Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2$、纤维蛇纹石(温石棉) $(HO)6Mg_6Si_4O_{11} \cdot H_2O$。

⑥每个硅氧四面体共用三个角顶氧原子时，就形成层片状结构，硅氧比为 2∶5，例如滑石、白云母 $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$。

⑦每个硅氧四面体彼此共用四个角顶氧原子时，形成三维骨架状结构，硅氧比为 1∶2，在硅氧四面体中如果有铝原子代替了硅原子，则这样的矿物就是铝硅酸盐。例如正长石

$KAlSi_3O_8$、钠沸石 $Na_2(Al_2Si_3O_{10})\cdot 2H_2O$、粘土 $Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$ 都是铝硅酸盐。

3. 分子筛

一类天然的或人工合成的沸石型的水合铝硅酸盐，它们都具有多孔的笼形骨架结构，在结构中有许多孔径均匀的通道和排列整齐、内表面相当大的空穴。这类铝硅酸盐的晶体只能让直径比空穴孔径小的分子进入孔穴，从而可使不同大小的分子得以分离，起到筛选分子的作用。通常把这样的天然铝硅酸盐叫作沸石分子筛。

分子筛除了天然的各种沸石外，人工合成的已有几十种，A 型分子筛就是实际生产中最为广泛应用的一种人工合成的铝硅酸盐分子筛。

A 型分子筛的合成方法及结构特征描述如下：

将原料水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和水按一定配比混合均匀，在密封的反应容器中加热，在 373K 左右加热几个小时后冷却，将产物进行洗涤、过滤、烘干，即得到白色的 A 型分子筛原粉。根据需要，加入粘合剂和适量的水，混合均匀，挤压成条或滚成球形。

A 型分子筛的组成一般为：$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 5H_2O$。组成中硅、铝原子的个数比为 1∶1。

在 A 型分子筛中，所有硅氧四面体和铝氧四面体通过共用氧原子联结成多元环，有四元环和六元环（由 4 个四面体或 6 个四面体组成的环）。多元环互相联接形成立体骨架，骨架中空部分就是分子筛的笼。A 型分子筛中由 8 个六元环和 6 个四元环构成的笼称为 β 笼，它相当于一个正八面体被截掉 6 个角所形成的立体结构。8 个 β 笼之间又形成一个更大的笼形空间，称之为 α 笼。

分子筛具有吸附能力和离子交换能力，其吸附选择性远远高于活性炭等吸附剂，其容量大，热稳定性好，并可以活化再生而反复使用。

分子筛广泛用于分离技术，例如分离蛋白质、多糖和合成高分子等，还可用于干燥气体或液体，以及做催化剂载体等。

7.3.6 硅 烷

硅与碳相似，有一系列氢化物，不过由于 Si—Si 键的键能远小于 C—C 键，因此没有很长的硅链存在，这就决定了硅的氢化物在种类和数量上都远不如碳的氢化物多。硅的氢化物中最具有代表性的是甲硅烷 SiH_4。

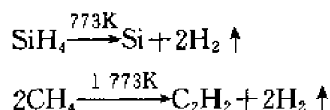


	Si—Si		C—C
键能($kJ\cdot mol^{-1}$)	222	<	345.6

甲硅烷 SiH_4 是无色、无臭的气体，熔点 88K，沸点 161K。其分子结构类似于甲烷。由于 H 的电负性大小介于 C 和 Si 之间，所以 CH_4 中碳氢键的共用电子对靠近碳，而 SiH_4 中共用电子对靠近 H，因此使得 SiH_4 的还原性比 CH_4 强。Si 由于有空的 *d* 轨道可以在反应中被利用，所以 SiH_4 可以水解，比 CH_4 活泼得多。

1. 甲硅烷的性质

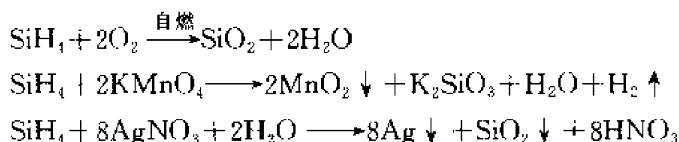
①SiH_4 的热稳定性不如 CH_4，CH_4 的分解温度要比 SiH_4 高出 1 000K（从键能数据也可看出 SiH_4 不如 CH_4 稳定）：



$$SiH_4 \xrightarrow{773K} Si + 2H_2\uparrow$$

$$2CH_4 \xrightarrow{1\,773K} C_2H_2 + 2H_2\uparrow$$

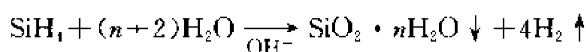
②SiH_4 的还原性比 CH_4 强，表现在 SiH_4 在空气中可以自燃，在溶液中可与氧化剂发生反应：



$$SiH_4+2O_2 \xrightarrow{自燃} SiO_2+2H_2O$$
$$SiH_4+2KMnO_4 \longrightarrow 2MnO_2\downarrow+K_2SiO_3+H_2O+H_2\uparrow$$
$$SiH_4+8AgNO_3+2H_2O \longrightarrow 8Ag\downarrow+SiO_2\downarrow+8HNO_3$$

SiH_4 与 $KMnO_4$ 的反应可以用来检验硅烷。

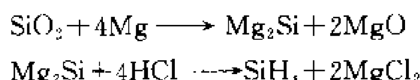
③SiH_4 易水解，而 CH_4 则无此反应：



$$SiH_4+(n+2)H_2O \xrightarrow[OH^-]{} SiO_2\cdot nH_2O\downarrow+4H_2\uparrow$$

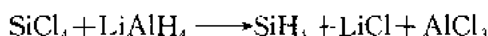
2. 甲硅烷的制备

由于硅不能直接与 H_2 作用，因此甲硅烷的制备是以 SiO_2 为原料先制得金属硅化物，再与酸反应：



$$SiO_2+4Mg \longrightarrow Mg_2Si+2MgO$$
$$Mg_2Si+4HCl \longrightarrow SiH_4+2MgCl_2$$

这样制得的 SiH_4 不纯，通常含有乙硅烷、丙硅烷等杂质。用强还原剂氢化铝锂 $LiAlH_4$ 还原硅的卤化物，可制得高纯度的 SiH_4：



$$SiCl_4+LiAlH_4 \longrightarrow SiH_4+LiCl+AlCl_3$$

SiH_4 被大量地用于制高纯 Si。硅的纯度越高，大规模集成电路的性能就越好。

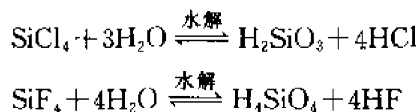
7.3.7 硅的卤化物

关于硅的卤化物主要介绍 SiF_4 和 $SiCl_4$，它们和碳的卤化物 CF_4 和 CCl_4 相似，都是四面体的非极性分子，共价化合物，熔点和沸点都比较低，挥发性也比较大，易于用蒸馏的方法提纯。

表 7.4 SiF_4 和 $SiCl_4$ 的基本性质

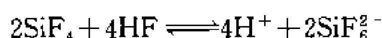
性质 \ 名称	SiF_4	$SiCl_4$
室温下存在的状态	气体	液体
熔点(K)	183.0(升华)	203.2
沸点(K)	187.2	330.8
单键键能($kJ\cdot mol^{-1}$)	565	381

所不同的是，CF_4 和 CCl_4 不活泼，遇水并不发生水解，而 SiF_4 和 $SiCl_4$ 却强烈地水解，它们在潮湿空气中发烟：



$$SiCl_4+3H_2O \overset{水解}{\rightleftharpoons} H_2SiO_3+4HCl$$
$$SiF_4+4H_2O \overset{水解}{\rightleftharpoons} H_4SiO_4+4HF$$

对 SiF_4 来讲，水解后所产生的 HF 与部分 SiF_4 配合，生成氟硅酸配离子 SiF_6^{2-}：



$$2SiF_4+4HF \rightleftharpoons 4H^++2SiF_6^{2-}$$

SiF_4 总的水解反应式为：



$$3SiF_4+4H_2O \rightleftharpoons 4H^++2SiF_6^{2-}+H_4SiO_4$$

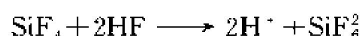
为什么碳的卤化物不水解，而硅的卤化物却容易水解呢？

这是因为 C 原子只能利用 $2s$ 和 $2p$ 轨道成键，它没有 $3d$ 轨道，这就限制了它最大共价数

为4，并阻碍了水分子中氧原子将电子对给予碳原子，所以碳的卤化物不水解。硅不仅有可利用的3s和3p轨道形成共价键，还有空的3d轨道，配位数为6。当遇到水分子时，空的3d轨道接受了水分子中氧原子的孤电子对而形成配位键，同时使原有的键削弱、断裂。这就是卤化硅易水解的实质。因此，硅容易采用sp^3d^2杂化轨道形成SiF_6^{2-}配离子。

1. 四氟化硅 SiF_4

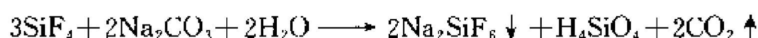
①SiF_4是一种无色、带刺激性臭味的气体，易溶于水并水解，与氢氟酸能直接生成比硫酸的酸性还强的氟硅酸：



$$SiF_4+2HF \longrightarrow 2H^++SiF_6^{2-}$$

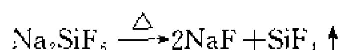
现在还未制得游离的氟硅酸H_2SiF_6，只能得到60%的氟硅酸溶液。

②用纯碱溶液吸收SiF_4气体，可以得到白色的氟硅酸钠Na_2SiF_6晶体：



$$3SiF_4+2Na_2CO_3+2H_2O \longrightarrow 2Na_2SiF_6\downarrow+H_4SiO_4+2CO_2\uparrow$$

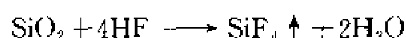
生产磷肥时，利用上述反应可以除去有害的废气SiF_4，同时得到很有用的副产物Na_2SiF_6。氟硅酸钠可作农作物杀虫剂、搪瓷乳白剂及木材防腐剂等，它有腐蚀性，灼热时将分解为NaF和SiF_4：



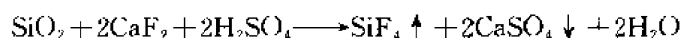
$$Na_2SiF_6 \xrightarrow{\triangle} 2NaF+SiF_4\uparrow$$

SiF_4的制备方法如下：

①由氢氟酸与SiO_2或氟化物与SiO_2作用制备SiF_4：

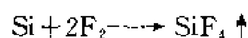


$$SiO_2+4HF \longrightarrow SiF_4\uparrow+2H_2O$$



$$SiO_2+2CaF_2+2H_2SO_4 \longrightarrow SiF_4\uparrow+2CaSO_4\downarrow+2H_2O$$

②由于Si—F键能大，Si与F_2在常温下就能生成SiF_4：

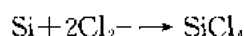


$$Si+2F_2 \longrightarrow SiF_4\uparrow$$

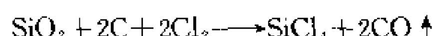
2. 四氯化硅 $SiCl_4$

$SiCl_4$在室温下为无色液体，易挥发，有强烈的刺激性，因其在潮湿空气中水解而产生白色酸雾，常用作烟雾剂。

$SiCl_4$可由Si直接加热氯化或将SiO_2与焦炭、氯一起加热来制备：



$$Si+2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4$$



$$SiO_2+2C+2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4+2CO\uparrow$$

表7.5　一些单键键能的平均值

键型	键能($kJ\cdot mol^{-1}$)	键型	键能($kJ\cdot mol^{-1}$)
C—C	345.6	C—O	357.7
Si—Si	222	Si—O	452
Ge—Ge	188	B—O	561～690
Sn—Sn	146.4	Al—O	577
B—B	293±21	C—F	485
C—H	411±7	Si—F	565
Si—H	318	B—F	613.1±53
B—H	389	Si—C	318

§7.4 锗

7.4.1 锗的发现简史

1871 年，元素周期律的发现者门捷列夫曾预言"类硅"(锗)元素的存在。

1886 年，德国化学家文克勒(Winkler C. A.，1838～1904)用光谱的方法分析硫银锗矿时，8 个全分析结果均差 7%左右，因此他断定矿石中一定含有一种未知的新元素。他用氢气还原硫化锗制得金属锗。

文克勒为了纪念他的祖国，把新元素命名为 Germanium(德国的拉丁名称即 Germania)，中文音译为锗，元素符号为 Ge。

7.4.2 单质锗

锗在地壳中的含量为 7×10^{-7}，比金、银、铂还多得多，但至今还没有工业规模的开采，因为锗是最分散的元素之一。大量的锗以分散状态存在于各种金属的硅酸盐矿和硫化物矿中，以及各种类型的煤中，其中含锗量最高的矿是低温闪锌矿，含量在 0.01%～0.1%之间；含锗量较高的矿物有硫银锗矿 $4AgS\cdot GeS_2$、锗石矿 $CuS\cdot FeS\cdot GeS_2$，含锗量在 0.001%～0.1%之间。锗在各类煤中的含量约在 0.001%～0.01%之间，相当于 10^3kg 煤里含有 10g 锗，而在烟道灰里，锗的含量往往比在煤里要高出 100～1000 倍，所以说，锗是烟道灰里的宝贝。

1. 物理性质

锗为银灰色的脆性金属，具有金刚石晶格。其熔点为 1 210K，沸点为 3 103K，密度为 $5.35g\cdot cm^{-3}$(293K)，莫氏硬度为 6～6.5。室温下锗的可塑性很小，加工性能似石英和玻璃，有明显的非金属性质。当液态锗凝固时，体积膨胀 5%。超纯单晶锗是重要的半导体材料。

2. 化学性质

锗是两性金属元素，主要生成+2、+4 氧化态，它的化学性质比硅活泼，主要表现在以下几个方面：

①室温下单质锗稳定，不与水和氧作用。加热到 973K 以上时，锗与氧反应生成二氧化锗：



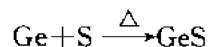
$$Ge+O_2\xrightarrow{973K}GeO_2$$

若没有氧化剂存在，则锗与沸水也不反应。

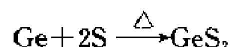
②在加热下，锗能与卤素或硫反应生成卤化物或硫化物：



$$Ge+2X_2\xrightarrow{\triangle}GeX_4\quad(X=F、Cl、Br、I)$$



$$Ge+S\xrightarrow{\triangle}GeS$$



$$Ge+2S\xrightarrow{\triangle}GeS_2$$

③锗不与非氧化性酸作用，也不与稀酸反应，能溶于热的浓硫酸，生成硫酸锗：



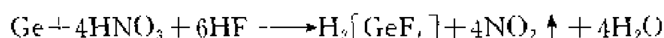
$$Ge+4H_2SO_4\xrightarrow{973K}Ge(SO_4)_2+2SO_2\uparrow+4H_2O$$

与浓硝酸作用，生成白色的二氧化锗水合物沉淀：



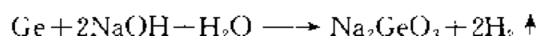
$$Ge + 4HNO_3 \longrightarrow GeO_2 \cdot H_2O \downarrow + 4NO_2 \uparrow + H_2O$$

④锗易溶于硝酸或氢氟酸的混合酸中，生成氟锗酸：



$$Ge + 4HNO_3 + 6HF \longrightarrow H_2[GeF_6] + 4NO_2 \uparrow + 4H_2O$$

⑤锗与硅类似，易溶于熔融的苛性钠（或钾）中，生成锗酸钠（或钾）：



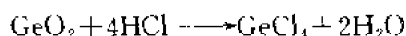
$$Ge + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2GeO_3 + 2H_2 \uparrow$$

在过氧化氢、次氯酸钠等氧化剂存在下，锗能溶解在碱性溶液中生成锗酸盐。

3. 制备方法

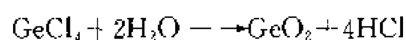
锗主要以硫化物矿石、煤、高温冶金所得中间产物或废渣为原料来生产的。有时也利用含锗原料的工厂副产物、炼焦工业的氨水或煤灰、烟道灰来回收锗。

这些原料所提供的锗通常为二氧化锗，用盐酸处理并蒸馏得四氯化锗：



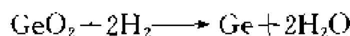
$$GeO_2 + 4HCl \longrightarrow GeCl_4 + 2H_2O$$

通过精馏提纯 $GeCl_4$，并加水水解得到二氧化锗：



$$GeCl_4 + 2H_2O \longrightarrow GeO_2 + 4HCl$$

然后用氢在 813K～923K 还原 GeO_2，得到金属锗粉末：



$$GeO_2 + 2H_2 \longrightarrow Ge + 2H_2O$$

将温度升至 1 373K，锗粉熔化，注入模中得锗锭。最后用物理方法——区域熔融法——来进一步提纯可以得到高纯锗。目前人们已经能够制得纯度高达十一个 9 的高纯锗。其中杂质含量只有一千亿分之一，也就是说，在一千亿个原子中，只有一个杂质原子。

什么是区域熔融法呢？当物质从熔融状态凝结成固态的时候，最初凝结出来的那一部分含杂质最少，将锗锭从一端逐渐向另一端加热、熔融，随即逐渐凝结，纯锗先结晶出来，杂质往末端集中。经这样的局部熔融，局部结晶，便可得到高纯锗。这就是区域熔融法。

4. 锗的应用

锗是主要的半导体材料之一。锗半导体广泛地用于电子计算机、雷达、火箭、导弹、导航控制设备、电子通讯以及自动化设备中。

锗的另一宝贵特性是当温度变化时，锗的电阻也随着发生特别灵敏的变化。所以锗被用来制造“热敏电阻”，来测知物体温度。利用锗甚至还可以观察 1km 以外处人体所射出的红外线。把锗涂在玻璃、石英上，制成电阻，用来制造光电管、热电偶。

锗虽有众多的应用，但也污染着环境。烧煤排放锗而污染空气，人们从空气和食物中将锗摄入体内，大部分还可以从大小便、汗液和头发中将锗排泄掉。但人体吸收的锗若超过一定限度，则会引起锗中毒，危害人体健康。

7.4.3 锗的氧化物

1. 概述

锗、锡、铅都能生成氧化数为+2 的 MO 型和氧化数为+4 的 MO_2 型两类氧化物。MO_2 是共价型、两性偏酸性的化合物，MO 是两性偏碱性的化合物，MO 的离子性略强，但还不是典型的离子型化合物。所有这些氧化物都是不溶于水的固体。它们的酸碱性和氧化还原性的变化规律如图 7.3 所示。

2. 一氧化锗

GeO 是黑色针状晶体，983K 升华，不溶于水。在空气中加热，GeO 很容易氧化成二氧化锗

酸性增强 ←

氧化性增强 ↓	酸性增强 ↑					碱性增强 ↓	还原性增强 ↑
		GeO_2	白色	GeO	黑色		
		SnO_2	白色	SnO	黑色		
		PbO_2	棕黑色	PbO	黄红色		

碱性增强 →

图 7.3　锗、锡、铅氧化物的酸碱性和氧化还原性

GeO_2，隔绝空气加热容易发生歧化反应。GeO 易溶于酸和浓的强碱溶液中，产物都有明显的还原性。

在加热下用 H_2 气或 CO 还原 GeO_2 可制得 GeO。

3. 二氧化锗

GeO_2 有两种晶型，一种是白色四方晶体，熔点 1 359K，密度 6.239g·cm^{-3}，不溶于水。另一种是白色六方晶体，熔点 1 388K，沸点 1 475K，密度 4.228g·cm^{-3}，微溶于水，在室温下的溶解度为 0.4g/100gH_2O。

GeO_2 在空气中和加热下都很稳定，难溶于酸，易溶于浓的强碱溶液中生成锗酸盐。

由金属锗或硫化物在空气中灼烧可制备 GeO_2，也可用浓硝酸将锗或硫化锗氧化，再经灼烧脱水而得 GeO_2。GeO_2 可用于制造高折射率的光学玻璃，也是制取金属锗的原料。

7.4.4　锗的氢氧化物

由于锗、锡、铅的氧化物难溶于水，故它们的氢氧化物是用可溶性盐加碱制得的。这些氢氧化物实际上是一些组成不定的氧化物的化合物 $xMO_2 \cdot yH_2O$ 和 $xMO \cdot yH_2O$。它们都是两性氢氧化物。它们的酸碱性和氧化还原性的变化规律如下：

酸性增强 ←

氧化性增强 ↓	酸性增强 ↑					碱性增强 ↓	还原性增强 ↑
		$Ge(OH)_4$	棕色	$Ge(OH)_2$	白色		
		$Sn(OH)_4$	白色	$Sn(OH)_2$	白色		
		$Pb(OH)_4$	棕色	$Pb(OH)_2$	白色		

碱性增强 →

图 7.4　锗、锡、铅氢氧化物的酸碱性和氧化还原性

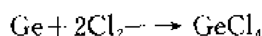
在这些氢氧化物中，酸性最强的是 $Ge(OH)_4$，仍然是个弱酸($K_1=8\times10^{-10}$)，碱性最强的是 $Pb(OH)_2$，也还是两性的。由此可见，锗、锡、铅的金属性很弱，按 Ge—Sn—Pb 的顺序，金属性逐渐增强。

7.4.5　锗的卤化物

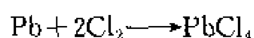
1. 概述

碳和硅只能生成四卤化物，而锗、锡、铅可以形成二卤化物和四卤化物两大类。

锗、锡、铅金属直接与卤素或浓的氢卤酸作用，或者用它们的氧化物与氢卤酸反应，都可以得到卤化物。例如：



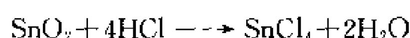
$$Ge+2Cl_2 \longrightarrow GeCl_4$$



$$Pb + 2Cl_2 \longrightarrow PbCl_4$$



$$Pb + 2HCl \longrightarrow PbCl_2 + H_2\uparrow$$



$$SnO_2 + 4HCl \longrightarrow SnCl_4 + 2H_2O$$

锗、锡、铅的卤化物都能水解，在过量的氢卤酸或含有卤离子的溶液中容易形成卤配离子。由于 Pb(Ⅳ)具有氧化性，所以不存在四碘化铅和四溴化铅这两种卤化铅。

从表 7.6 和表 7.7 中所列卤化物的状态、熔点、沸点就可以知道，MX_4 具有共价化合物的特征：熔点低、易挥发或升华。MX_2 为离子型化合物，熔点较高。

表 7.6 锗、锡、铅四卤化物的性质

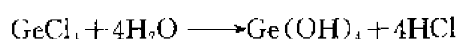
	性　质	四卤化物		
		Ge	Sn	Pb
F	常况下状态	无色气体	白色晶体	无色晶体
	熔点(K)	—	—	—
	沸点(K)	236 升华	978 升华	—
Cl	常况下状态	无色液体	无色液体	黄色油状液体
	熔点(K)	223.7	240	258
	沸点(K)	357	387.3	378 爆炸分解
Br	常态下状态	灰白色晶体	无色晶体	—
	熔点(K)	299.3	304	—
	沸点(K)	459.7	475	—
I	常况下状态	橙色晶体	红黄色晶体	—
	熔点(K)	417	417.7	—
	沸点(K)	713 分解	637.7	—

表 7.7 锗、锡、铅二卤化物的性质

	性　质	二卤化物		
		Ge	Sn	Pb
F	常况下状态	白色晶体	白色晶体	无色晶体
	熔点(K)	>623 分解	—	1 128
	沸点(K)	升华	—	1 563
Cl	常况下状态	白色粉末	白色固体	白色晶体
	熔点(K)	升华	519	771
	沸点(K)	分解为 Ge 和 $GeCl_4$	925	1 223
Br	常况下状态	无色晶体	淡黄色固体	白色晶体
	熔点(K)	395	488.7	646
	沸点(K)	分解	893	1 189
I	常况下状态	黄色晶体	橙色固体	金黄色晶体
	熔点(K)	分解	593	675
	沸点(K)	真空 513 升华	900	1 227

2. 四氯化锗

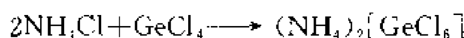
$GeCl_4$ 为无色发烟液体，溶于乙醇和乙醚。分子呈四面体结构。$GeCl_4$ 溶于水时水解：



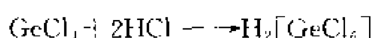
$$GeCl_4 + 4H_2O \longrightarrow Ge(OH)_4 + 4HCl$$

加盐酸可抑制水解。

$GeCl_4$ 与 NH_4Cl 或碱金属氯化物作用生成 $H_2[GeCl_6]$或 $M_2[GeCl_6]$型的盐：



$$2NH_4Cl + GeCl_4 \longrightarrow (NH_4)_2[GeCl_6]$$



$$GeCl_4 + 2HCl \longrightarrow H_2[GeCl_6]$$

7.4.6 锗的硫化物

1. 概述

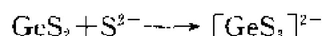
锗、锡、铅可以生成一硫化物MS和二硫化物MS_2两大类，铅只有PbS，没有PbS_2。这些硫化物都不溶于水，高氧化态的硫化物显酸性，低氧化态的显碱性。

表 7.8 锗、锡、铅的硫化物

性质	二硫化物			一硫化物		
	GeS_2	SnS_2		GeS	SnS	PbS
状态	白色固体	黄色固体	铅不生成二硫化物	红色固体	棕色固体	黑色固体
制备方法	GeO_2+H_2S	$SnS+S$		GeS_2+H_2	$Sn+S$	$Pb+S$
		$Sn^{4+}+H_2S$		$GeCl_2+H_2S$	$Sn^{2+}+H_2S$	$Pb^{2+}+H_2S$
能溶的试剂	Na_2S	Na_2S		$(NH_4)_2S_x$	$(NH_4)_2S_x$	稀 HNO_3

2. 锗的硫化物

GeS_2能溶解在碱金属硫化物的水溶液中，生成硫代锗酸盐：



$$GeS_2 + S^{2-} \longrightarrow [GeS_3]^{2-}$$

GeS 不能溶解在碱金属硫化物的水溶液中，能溶于多硫化物中，因多硫离子有氧化性，GeS 被氧化成硫代锗酸盐而溶解：



$$GeS + S_2^{2-} \longrightarrow [GeS_3]^{2-}$$

§7.5 锡

7.5.1 锡的发现简史

锡是古人就已经发现和使用的金属元素之一。人类最早发现和使用锡的历史，可以追溯到4000多年以前。古人不仅使用锡制作一些锡器，而且还发现锡有许多独特的性质。例如铜和锡形成合金——青铜，其硬度高、铸造性好。据考证，我国商代就已能冶炼锡，并能将锡和铅分辨开。

锡的元素符号Sn源自拉丁文Stannum，系"坚硬"的意思，因添加到铜中形成坚硬的青铜而得名。锡的英文名为Tin。

7.5.2 单质锡

锡是一种稀少而又贵重的金属，在地壳中的含量为十万分之四。我国锡的储藏量占世界第一位，云南个旧市是闻名于世的"锡都"。锡主要以锡石矿SnO_2的形式存在于自然界中，此外

还有少量锡的硫化物矿，如黝锡矿 $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$ 和银锡矿 $4Ag_2S \cdot SnS_2$ 等。

1. 物理性质

金属锡柔软，易弯曲，熔点 505K，沸点 2 533K。锡有三种同素异形体，即白锡、灰锡和脆锡，它们的基本性质列在表 7.9 中。

表 7.9　灰锡、白锡、脆锡的性质

性质＼名称	灰锡	白锡	脆锡
所属晶系	金刚石型立方	四方	正交
类　型	α	β	γ
密度($g \cdot cm^{-3}$)	5.75	7.28	6.52～6.56
外观	灰色粉末	银白色带有蓝光的金属，有延展性	性脆，敲打时变成粉末

白锡是银白色带有蓝光的柔软金属，有延展性。加热到 434K 时转变成脆锡。脆锡很脆，敲打它时就变成粉末。当弯曲一根锡棒时，可以清楚地听到响声，人们把这种现象称作"锡叫"，这是由于锡晶体内部原子之间发生滑动引起的。

白锡在 286K 下时会"生病"：体积膨胀，慢慢地变成灰色粉末，即灰锡。温度愈低，变化越迅速。因此锡制品若在寒冬中长期处于低温会自行毁坏，毁坏是先从某一点开始，然后迅速蔓延，人们把这种现象叫做"锡疫"。由于锡的这种"传染病"的存在，使许多有艺术价值和历史价值的古锡器没有保存下来。本世纪初，一支南极探险队曾使用锡焊的铁桶盛放汽油，由于气候寒冷，锡疫发作，锡焊开裂，汽油全部流光了，因而不得不中断考察。一些长期放在低温环境中的锡锭也会变成粉末状的灰锡，造成经济上的重大损失。锡的这种不讨人喜欢的特性，限制了锡制品在寒冷条件下的应用。但是，把锡做成合金就可以避免锡疫，使锡大有用武之地。

2. 化学性质

锡是两性金属，主要生成+2 和+4 氧化态，它的化学性质主要表现在以下几方面。

①室温下，锡既不被空气氧化，也不与水反应，被用来镀在某些金属表面以防锈蚀。

②加热时，锡与氧、卤素、硫等非金属反应生成氧化物、卤化物和硫化物。



$$Sn + 2X_2 \xrightarrow{\triangle} SnX_4 \qquad (X=F、Cl、Br、I)$$



$$Sn + S \xrightarrow{\triangle} SnS$$



$$Sn + 2S \xrightarrow{\triangle} SnS_2$$



$$Sn + O_2 \xrightarrow{\triangle} SnO_2$$

③锡能缓慢地溶于稀盐酸，迅速地溶于热的浓盐酸中，均生成氯化亚锡：



$$Sn + 2HCl \xrightarrow{\triangle} SnCl_2 + H_2\uparrow$$

④锡与稀硫酸几乎不作用，但能溶于热的浓硫酸中生成硫酸锡：

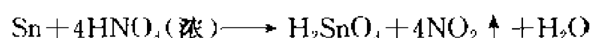


$$Sn + 4H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} Sn(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$

⑤锡与稀硝酸反应缓慢，生成硝酸亚锡，浓硝酸则迅速把锡氧化成难溶于水的β-锡酸，即水合二氧化锡：

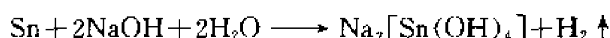


$$3Sn + 8HNO_3(稀) \longrightarrow 3Sn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$



$$Sn + 4HNO_3(浓) \longrightarrow H_2SnO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

⑥锡对氨水和碳酸钠溶液几乎不起作用，但能溶于苛性碱溶液中生成亚锡酸盐：



$$Sn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Sn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

3. 制备方法

从锡矿石提取锡早在公元前二三千年就已为人们所掌握，我国明代宋应星所著《天工开物》一书记载的古代炼锡的方法基本上就是现代用的碳还原的方法。

现代工业锡的冶炼是先将矿石焙烧，使硫、砷变成氧化物挥发除去，把锡转变成氧化物，再用碳还原：



$$SnO_2 + 2C \longrightarrow Sn + 2CO\uparrow$$

得到的粗锡电解后便可以得到纯锡。

4. 应用

锡的重要应用是制合金，其合金数目之多简直无法形容。表 7.10 中是几种具有代表性的锡合金。

表 7.10 某些锡合金及其用途

<table>
<tr><th colspan="2">合金名称</th><th>质量分数</th><th colspan="2">用　途</th></tr>
<tr><td colspan="2">焊锡</td><td>Pb 67%，Sn 33%</td><td colspan="2">用于焊接</td></tr>
<tr><td colspan="2">青铜</td><td>Cu 70%～95%，Zn 1%～25%，Sn 1%～18%</td><td colspan="2">机械强度高，做机器零件</td></tr>
<tr><td colspan="2">铸字合金</td><td>Pb 70%，Sb 18%，Sn 10%，Cu 2%</td><td colspan="2">浇铸性能好，用于印刷术</td></tr>
<tr><td colspan="2">巴氏轴承合金</td><td>Sn 90%，Cu 4%，Sb 6%</td><td colspan="2">制作轴承</td></tr>
<tr><td rowspan="3">低熔点合金</td><td>罗斯合金</td><td>Bi 50%，Sn 22%，Pb 28%</td><td>熔点 369K</td><td rowspan="3">用于自动灭火设备、锅炉安全装置、信号仪表等</td></tr>
<tr><td>武德合金</td><td>Bi 50%，Pb 25%，Sn 12.5%，Cd 12.5%</td><td>熔点 343K</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ga 92%，Sn 8%</td><td>熔点 273K</td></tr>
</table>

锡的另一大宗应用是做马口铁，就是在铁皮上镀一层锡保护层。马口铁大量用于罐头工业。成千上万吨的鱼、肉、果品用罐头盒盛装、保存和运输。

锡也是人体所必需的微量元素之一，但是锡的生理作用至今还没有完全弄清楚。然而锡的毒性作用却被越来越多的事实证明。从事锡合金冶炼铸造等工作的有关人员有可能出现锡沉着症或者呼吸困难现象。锡中毒的原因可能是过量的锡会引起糖代谢、胃酸分泌、肝胆系统和肾脏的钙代谢异常。基于这些原因，国际食品规格委员会明确规定，龙须菜、西红柿及桔子的含锡量不得超过 2.5×10^{-9}g/kg，苹果含锡量不得超过 1.5×10^{-9}g/kg。锡中毒应该引起人们充分的注意。

7.5.3 锡的氧化物

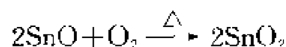
1. 概述

锡的氧化物概述参见锗的相应内容。

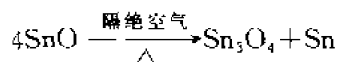
2. 一氧化锡

一氧化锡 SnO 为黑色立方晶体（因制备方法不同，有的为绿色），密度 6.44g·cm^{-3}（273K），不溶于水，易溶于酸。SnO 较难溶于浓的强碱溶液，产物有明显的还原性。

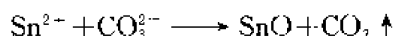
SnO 在空气中加热，容易氧化成二氧化锡 SnO_2：



隔绝空气加热会发生歧化反应：

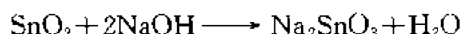


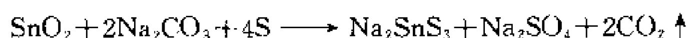
用二价锡盐的热溶液与碳酸钠作用可制备 SnO：



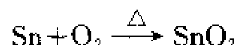
3. 二氧化锡

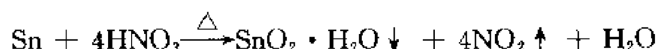
二氧化锡 SnO_2 是锡石矿的主要成分，为白色四方晶体，熔点 1 903K，2 073～2 173K 升华，密度 $6.95g \cdot cm^{-3}$，不溶于水，也较难溶于酸或碱，在浓 H_2SO_4 中长期加热能溶解。与强碱或碳酸钠和硫共熔，生成可溶性的锡酸盐和硫代锡酸盐：





SnO_2 对空气和热都很稳定，金属锡在空气中加热，或溶于热的浓硝酸中均可以制得 SnO_2：





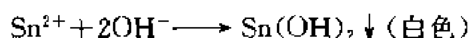
7.5.4 锡的氢氧化物

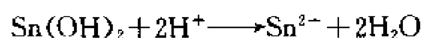
1. 概述

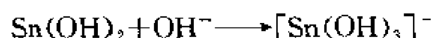
锡的氢氧化物概述参见锗的相应内容。

2. 锡的氢氧化物

向 Sn^{2+} 盐的溶液中加入强碱溶液，立即析出白色胶状的氢氧化锡 $Sn(OH)_2$ 沉淀。它既能溶于酸，也能溶于过量的碱溶液中生成亚锡酸盐：







或写成

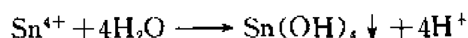


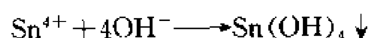
7.5.5 锡酸、亚锡酸及其盐

1. 锡酸

锡酸 H_2SnO_3 有两种形态：α-锡酸和β-锡酸，它们的差别列于表 7.11 中。

α-锡酸是由锡(Ⅳ)盐或四卤化锡在室温下水解，或与适量碱或氨水作用而得到的：





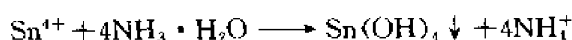


表 7.11 α-锡酸和β-锡酸

α-锡酸	β-锡酸
白色无定形粉末或凝胶状沉淀；难溶于水，能溶于酸、碱	白色结晶固体，具有 SnO_2 四方晶体结构；不溶于水、酸或碱

这里的 $Sn(OH)_4$ 沉淀就是α-锡酸 $H_2SnO_3 \cdot H_2O$，也就是 $SnO_2 \cdot 2H_2O$。

α-锡酸和β-锡酸都是二氧化锡的水合物 $x SnO_2 \cdot y H_2O$，α-锡酸长期放置或加热会逐渐变成β-锡酸。这两种锡酸不是两种异构体，它们的溶解性不同，是由于粒子大小和聚结程度的不同造成的。

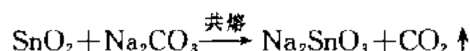
2. 锡酸钠

锡酸钠 Na_2SnO_3 也可用 $Na_2[Sn(OH)_6]$ 表示，在溶液中以 $[Sn(OH)_6]^{2-}$ 离子的形式存在。在水溶液中 Na_2SnO_3 会水解生成α-锡酸凝胶，使溶液呈碱性。

Na_2SnO_3 一般是由烧碱或纯碱与锡石矿共熔而制备的：



$$SnO_2 + 2NaOH \xrightarrow{共熔} Na_2SnO_3 + H_2O$$



$$SnO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{共熔} Na_2SnO_3 + CO_2 \uparrow$$

锡酸钠主要用作媒染剂、纺织品的防火剂、增重剂及碱性镀锡等。

3. 亚锡酸钠的强还原性

亚锡酸钠 Na_2SnO_2，也可用 $Na_2[Sn(OH)_4]$、$Na[Sn(OH)_3]$ 表示，亚锡酸钠只存在于较浓的强碱溶液中，用水稀释时，会产生白色胶状的 $Sn(OH)_2$ 沉淀：



$$[Sn(OH)_4]^{2-} \longrightarrow Sn(OH)_2 \downarrow + 2OH^-$$

久置或加热会产生黑色的 SnO：



$$[Sn(OH)_4]^{2-} \longrightarrow SnO \downarrow + 2OH^- + H_2O$$

亚锡酸钠的浓碱溶液放置过久也会变黑，发生歧化反应：



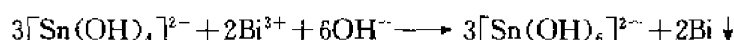
$$2[Sn(OH)_4]^{2-} \longrightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} + Sn \downarrow + 2OH^-$$

亚锡酸钠在碱性介质中是很好的还原剂：



$$[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e^- \longrightarrow [Sn(OH)_4]^{2-} + 2OH^- \qquad \varphi_B^\ominus = -0.96V$$

它能把 Bi^{3+} 还原为金属铋 Bi，自身被氧化成锡酸盐：



$$3[Sn(OH)_4]^{2-} + 2Bi^{3+} + 6OH^- \longrightarrow 3[Sn(OH)_6]^{2-} + 2Bi \downarrow$$

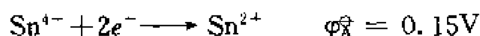
7.5.6 锡的卤化物

1. 概述

锡的卤化物概述可参见锗的相应内容。

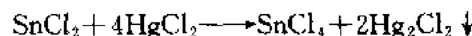
2. 氯化亚锡的还原性

氯化亚锡 $SnCl_2$ 是生产上和实验室中常用的还原剂：



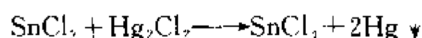
$$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+} \qquad \varphi_A^\ominus = 0.15V$$

例如它能把汞盐还原为亚汞盐：



$$SnCl_2 + 4HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg_2Cl_2 \downarrow$$

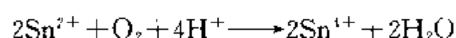
$SnCl_2$ 过量时，亚汞盐会被 $SnCl_2$ 进一步还原为金属汞：



$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg\downarrow$$

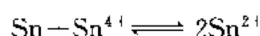
这个反应很灵敏，常用来检验 Hg^{2+} 或 Sn^{2+} 离子的存在。

$SnCl_2$ 的还原性还表现在它能把 Fe(Ⅲ)盐还原为 Fe(Ⅱ)盐，把单质 I_2 还原为 I^-；$SnCl_2$ 溶液可被空气中的氧所氧化：



$$2Sn^{2+} + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2Sn^{4+} + 2H_2O$$

所以在 $SnCl_2$ 溶液中需加入金属锡防止氧化：



$$Sn + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Sn^{2+}$$

氯化亚锡在水中易水解生成碱式盐沉淀：



$$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl\downarrow + HCl$$

所以在配制 $SnCl_2$ 溶液时，需先将固体 $SnCl_2$ 溶解在少量浓盐酸中，然后再加水稀释，还要再加一些金属锡防止氧化。

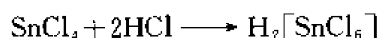
3. 四氯化锡

四氯化锡 $SnCl_4$ 是典型的共价化合物，易挥发，遇水强烈水解，所以在湿空气中因水解而发烟：



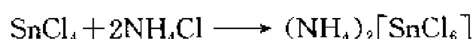
$$SnCl_4 + 4H_2O \longrightarrow Sn(OH)_4\downarrow + 4HCl\uparrow$$

加盐酸可抑制水解，其在盐酸中生成六氯合锡酸：



$$SnCl_4 + 2HCl \longrightarrow H_2[SnCl_6]$$

$SnCl_4$ 与 NH_4Cl 作用可以生成 $(NH_4)_2[SnCl_6]$ 的结晶：



$$SnCl_4 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2[SnCl_6]$$

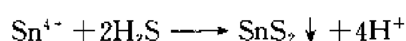
7.5.7 锡的硫化物

1. 概述

锡的硫化物概述可参见锗的相应内容。

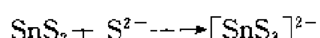
2. 硫化锡

向 Sn(Ⅳ)盐溶液中通入 H_2S，则立即析出黄色的 SnS_2 沉淀：



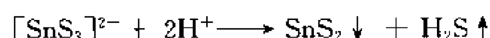
$$Sn^{4+} + 2H_2S \longrightarrow SnS_2\downarrow + 4H^+$$

SnS_2 沉淀能溶解在碱金属硫化物溶液中生成硫代锡酸盐：



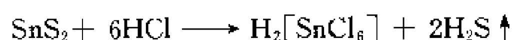
$$SnS_2 + S^{2-} \longrightarrow [SnS_3]^{2-}$$

在硫代锡酸盐 $[SnS_3]^{2-}$ 溶液中加酸，则又析出 SnS_2 的黄色沉淀：



$$[SnS_3]^{2-} + 2H^+ \longrightarrow SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$$

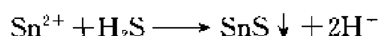
SnS_2 沉淀不溶于酸，但在浓盐酸中生成六氯合锡酸而溶解：



$$SnS_2 + 6HCl \longrightarrow H_2[SnCl_6] + 2H_2S\uparrow$$

3. 硫化亚锡

向 Sn(Ⅱ)盐溶液中通入 H_2S，则立即析出暗棕色的 SnS 沉淀：



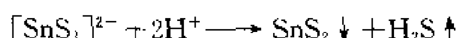
$$Sn^{2+} + H_2S \longrightarrow SnS\downarrow + 2H^+$$

SnS 不溶于硫化物和硫化物溶液中，但能溶于多硫化物中，被多硫化物氧化成硫代锡酸盐：



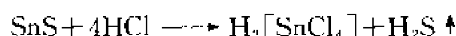
$$SnS + S_2^{2-} \longrightarrow [SnS_3]^{2-}$$

在硫代锡酸盐$[SnS_3]^{2-}$溶液中加酸，则又析出 SnS_2 的黄色沉淀：



$$[SnS_3]^{2-}+2H^+ \longrightarrow SnS_2\downarrow+H_2S\uparrow$$

SnS 还可溶于中等浓度的盐酸溶液中：



$$SnS+4HCl \longrightarrow H_2[SnCl_4]+H_2S\uparrow$$

硫化亚锡 SnS 不溶于碱金属硫化物中，而硫化锡 SnS_2 却能溶解在碱金属硫化物中，常利用它们在碱金属硫化物中溶解性的不同来鉴别 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} 离子。

§7.6 铅

7.6.1 铅的发现简史

铅是一种古老的金属，它是人类最早认识的几种金属元素之一。早在公元前3000年左右，人类就发现了铅。在古埃及，它被用来给陶瓷上釉和制作饰品；古罗马人用铅作水管和储酒容器；在我国，商代就已经使用铅的化合物。

铅的名称沿用古英文字“Lead”，其元素符号 Pb 来源于拉丁语“plumbum”。

7.6.2 单质铅

铅在地壳中的含量为 1.6×10^{-5}，排在诸元素含量的第 35 位。铅容易富集形成硫化铅矿 PbS，即方铅矿，其他还有白铅矿 $PbCO_3$ 和硫酸铅矿 $PbSO_4$。此外，铅还存在于各种铀矿和钍矿中，许多天然放射性元素（如铀、钍、镭、锕、钫、砹、钋等）最终都要蜕变成稳定的铅。天然铅有四种稳定同位素：铅 204、206、207 和 208，还有 20 多种放射性同位素。

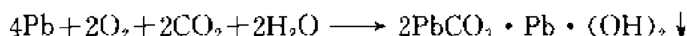
1. 物理性质

铅是带蓝色的银白色重金属，熔点 601K，沸点 2013K，密度很大，为 $11.35g\cdot cm^{-3}$，莫氏硬度为 1.5，质软，强度不高。铅的层性相当好，可以轧成极薄的铅箔。但铅的延展性并不好，用拉伸法制铅丝，只能拉伸到直径大于 1.6mm，再细的铅丝只能用挤压法生产了。铅还有一个独特的长处，就是具有极高的锻接性能，新切开的铅表面在室温下用不太高的压力，就能迅速地锻接在一起，所以用它来做绝缘电缆的包皮，操作简单方便，效果也好。

2. 化学性质

铅是两性金属元素，它的主要氧化数为+2 和+4。

①室温下，铅便与空气中的氧、水和二氧化碳作用，表面生成一层致密的碱式碳酸铅的保护膜而失去金属光泽。



$$4Pb+2O_2+2CO_2+2H_2O \longrightarrow 2PbCO_3\cdot Pb\cdot(OH)_2\downarrow$$

②加热时，铅能与氧、硫、卤素等非金属直接反应生成氧化物、硫化物和卤化物：



$$2Pb+O_2 \xrightarrow{\triangle} 2PbO$$



$$Pb+S \xrightarrow{\triangle} PbS$$



$$Pb+X_2 \xrightarrow{\triangle} PbX_2 \qquad (X=F、Cl、Br、I)$$

③在氧气存在下，铅能与水缓慢反应生成氢氧化铅：



$$2Pb+O_2+2H_2O \longrightarrow 2Pb(OH)_2$$

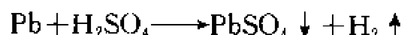
④铅与酸反应都生成Pb(Ⅱ)化合物。

(a) 铅与稀盐酸或稀硫酸作用，因生成难溶的$PbCl_2$和$PbSO_4$而使反应终止：



$$Pb+2HCl \longrightarrow PbCl_2\downarrow+H_2\uparrow$$

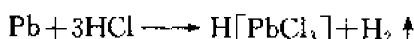
白色



$$Pb+H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4\downarrow+H_2\uparrow$$

白色

(b) 铅可溶于热的浓盐酸或浓硫酸中：



$$Pb+3HCl \longrightarrow H[PbCl_3]+H_2\uparrow$$



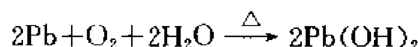
$$Pb+3H_2SO_4 \longrightarrow Pb(HSO_4)_2+SO_2\uparrow+2H_2O$$

(c) 铅不与浓硝酸作用，与稀硝酸反应生成可溶的硝酸铅：



$$3Pb+8HNO_3 \longrightarrow 3Pb(NO_3)_2+2NO\uparrow+4H_2O$$

(d) 在有氧存在的条件下，铅可溶于醋酸，生成易溶的醋酸铅，这就是用醋酸从含铅矿石中浸取铅的原理：

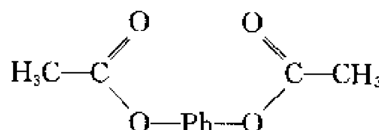


$$2Pb+O_2+2H_2O \xrightarrow{\triangle} 2Pb(OH)_2$$



$$Pb(OH)_2+2HAc \xrightarrow{\triangle} Pb(Ac)_2+2H_2O \quad (Ac^-=CH_3COO^-)$$

$Pb(Ac)_2$是一个假盐，因为在水溶液中它不能像其他的盐一样有单独的Pb^{2+}和Ac^-离子，它是Ac^-离子与Pb^{2+}生成的配合物：



(e) 在强碱溶液中，铅能缓慢溶解，生成亚铅酸盐：



$$Pb+2NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2+H_2\uparrow$$

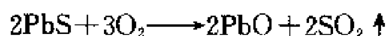
或写成：



$$Pb+NaOH+2H_2O \longrightarrow Na[Pb(OH)_3]+H_2\uparrow$$

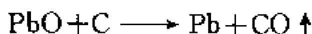
3. 制备方法

工业冶炼铅的过程是先把矿石煅烧，使硫化铅变成一氧化铅：



$$2PbS+3O_2 \longrightarrow 2PbO+2SO_2\uparrow$$

再用焦炭还原PbO，即可得粗铅：

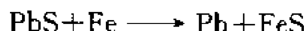


$$PbO+C \longrightarrow Pb+CO\uparrow$$



$$PbO+CO \longrightarrow Pb+CO_2\uparrow$$

用废铁还原PbS矿也可得粗铅：



$$PbS+Fe \longrightarrow Pb+FeS$$

粗铅通过电解可得纯铅。

4. 应用与毒性

铅主要用于制造蓄电池中的多孔极板和合金。铅、锡和锑合金可铸铅字，利用锑有热缩冷胀的特点，铸出的铅字特别清晰。铅、锡合金可做焊锡，在电子、电器等行业大显身手。铅还是放射性的防护材料，X-射线、γ-射线等都不能穿透它，所以在使用X-射线、γ-射线的领域以及原子能工业中都离不开铅。

铅在为人类服务的同时，也给人类带来许多麻烦，它污染人类的生活环境，危害人们的健

康。

铅是一种积累性毒物，很容易被胃肠吸收，其中一部分破坏血液使红血球分解，一部分通过血液扩散到全身器官和组织，并进入骨骼。沉积在内脏器官及骨髓中的铅化合物从体内排出的速度极慢，逐渐形成慢性中毒。慢性铅中毒最初只是疲倦，食欲不振，体重减轻；严重时呕吐、腹泻，并出现末梢神经障碍，造成桡骨神经麻痹及手指震颤症；再严重时导致铅毒性脑病，有机铅急性中毒会造成神经错乱，因急性脑病而死亡。

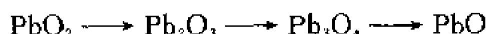
自从1922年美国发明了四乙基铅作为汽车用汽油的防震剂以来，铅成为大气污染的罪魁祸首，其危害的广泛程度比任何其他有毒金属元素都大。人们每消耗一加仑汽油就会有0.53g的铅进入水体，因此，空气、水源、食物都有铅的污染。在城市中，污染空气的铅与汽油的消耗量成正比。人类每时每刻都要进行呼吸，吸入的空气中所含的铅会有一半残留在人体内，这对人类健康是一个潜在的巨大威胁。现在，人们正在用无铅汽油代替含铅汽油，并且研究开发新的能源来减少乃至消除铅对环境的污染。

7.6.3 铅的氧化物

1. 概述

铅的氧化物概述可参见锗的相应内容。

铅的氧化物除了PbO（黄色，亦称密陀僧）和PbO_2（棕色）外，常见的还有混合氧化物Pb_2O_3（橙色，即$PbO\cdot PbO_2$的混合物）和Pb_3O_4（红色，亦称红铅、铅丹，即$2PbO\cdot PbO_2$的混合物）。加热PbO_2，它会逐步转变为铅的这几种氧化物：



$$PbO_2 \longrightarrow Pb_2O_3 \longrightarrow Pb_3O_4 \longrightarrow PbO$$

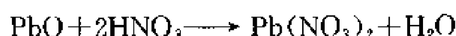
2. 一氧化铅

PbO有两种变体：一种是红色四方晶体，熔点1 159K，沸点1 745K，密度$9.53g\cdot cm^{-3}$。另一种是黄色正交晶体，熔点1 159K，沸点1 745K，密度$8.0g\cdot cm^{-3}$。在常温下，红色变体比较稳定，将黄色PbO在水中煮沸即得红色变体。

PbO是两性偏碱性的，难溶于水，易溶于醋酸或硝酸，生成Pb(Ⅱ)盐，比较难溶于碱：

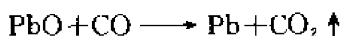


$$PbO+2HAc \longrightarrow Pb(Ac)_2+H_2O$$



$$PbO+2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2+H_2O$$

在加热情况下，PbO易被氢、碳、一氧化碳等还原成金属铅。铅在空气中加热即得PbO：



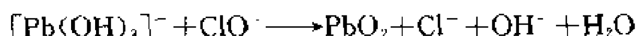
$$PbO+CO \longrightarrow Pb+CO_2\uparrow$$



$$2Pb+O_2 \longrightarrow 2PbO$$

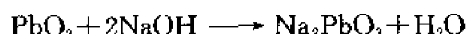
3. 二氧化铅

在碱性溶液中用强氧化剂（如NaClO）氧化Pb(Ⅱ)的化合物，或者电解二价铅盐的溶液（Pb^{2+}在阳极上被氧化），或者令Pb_3O_4与HNO_3反应，均可以得到棕色的PbO_2沉淀：



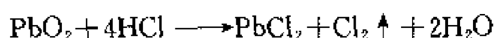
$$[Pb(OH)_3]^-+ClO^- \longrightarrow PbO_2+Cl^-+OH^-+H_2O$$

PbO_2是两性的，不过其酸性大于碱性，稍溶于碱生成铅酸盐而难溶于硝酸：

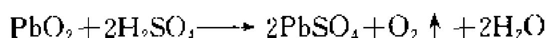


$$PbO_2+2NaOH \longrightarrow Na_2PbO_3+H_2O$$

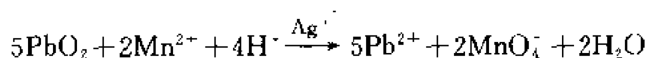
PbO_2最突出的性质是它在酸性介质中的强氧化性。它能把浓盐酸氧化成氯气；与H_2SO_4反应放出氧气；在Ag^+离子催化下，把Mn^{2+}离子氧化成MnO_4^-离子：



$$PbO_2+4HCl \longrightarrow PbCl_2+Cl_2\uparrow+2H_2O$$

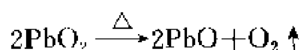


$$PbO_2+2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4+O_2\uparrow+2H_2O$$



$$5PbO_2+2Mn^{2+}+4H^+ \xrightarrow{Ag^+} 5Pb^{2+}+2MnO_4^-+2H_2O$$

PbO_2 本身加热也会分解而放出氧气：



$$2PbO_2 \xrightarrow{\triangle} 2PbO+O_2\uparrow$$

当它与可燃物(如磷或硫)在一起研磨时就会着火,所以可用于制火柴。

PbO_2 实际上是个非整比化合物,在它的晶体中氧原子与铅原子的个数比 O∶Pb=1.88,而不是 2,因为有些应该为氧原子占据的位置成为空穴,所以它能导电,可用在铅蓄电池中,起电极的作用。

7.6.4 铅的氢氧化物

1. 概述

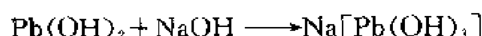
铅的氢氧化物概述可参见锗的相应内容。

2. 铅的氢氧化物

$Pb(OH)_2$ 具有两性,溶于酸生成铅盐,溶于碱生成亚铅酸盐：



$$Pb(OH)_2+2HCl \longrightarrow PbCl_2+2H_2O$$



$$Pb(OH)_2+NaOH \longrightarrow Na[Pb(OH)_3]$$

将 $Pb(OH)_2$ 在 373K 脱水,可得红色 PbO,如果加热温度较低,则得到黄色 PbO：



$$Pb(OH)_2 \xrightarrow{\triangle} PbO+H_2O$$

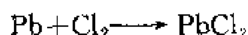
7.6.5 铅的卤化物

1. 概述

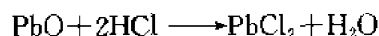
铅的卤化物概述可参见锗的相应内容。

2. 二氯化铅

铅与氯气反应或 PbO 与盐酸作用均可以得到白色的 $PbCl_2$。$PbCl_2$ 在冷水中的溶解度较小,但易溶于热水中。

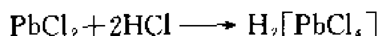


$$Pb+Cl_2 \longrightarrow PbCl_2$$



$$PbO+2HCl \longrightarrow PbCl_2+H_2O$$

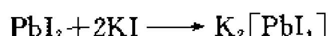
$PbCl_2$ 还能溶于 HCl 中,因与 Cl^- 生成配离子而增大了 $PbCl_2$ 的溶解度：



$$PbCl_2+2HCl \longrightarrow H_2[PbCl_4]$$

3. 二碘化铅

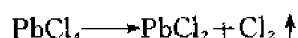
PbI_2 是黄色丝状有亮光的沉淀,易溶于沸水,因生成配合物而溶解在 KI 溶液中：



$$PbI_2+2KI \longrightarrow K_2[PbI_4]$$

4. 四氯化铅

在用盐酸酸化过的 $PbCl_2$ 溶液中通入氯气,便可得到黄色的 $PbCl_4$ 液体,$PbCl_4$ 只有在低温时才稳定,常温下即分解为 Cl_2 和 $PbCl_2$：



$$PbCl_4 \longrightarrow PbCl_2+Cl_2\uparrow$$

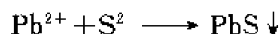
7.6.6 铅的硫化物

1. 概述

铅的硫化物概述可参见锗的相应内容。

2. 硫化铅

Pb^{2+}离子与S^{2-}离子反应，生成黑色的PbS沉淀：



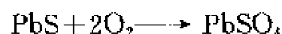
$$Pb^{2+}+S^{2-} \longrightarrow PbS\downarrow$$

PbS的溶度积($Ksp=1\times10^{-28}$)很小，不溶于稀酸和硫化钠溶液，但可溶于稀HNO_3或浓盐酸中：

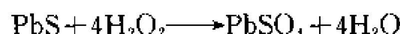


$$3PbS+8H^{+}+2NO_3^{-} \longrightarrow 3Pb^{2+}+3S\downarrow+2NO\uparrow+4H_2O$$

把黑色的PbS在空气中煅烧或加氧化剂(如HNO_3、H_2O_2等)，很容易变成白色的$PbSO_4$：



$$PbS+2O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

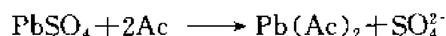


$$PbS+4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4+4H_2O$$

7.6.7 硫酸铅

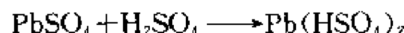
$PbSO_4$是铅矾或硫酸铅矿的主要成分，是白色单斜或正交晶体，熔点1 443K，密度6.2g·cm^{-3}，微溶于水，溶解度为0.0041g/100gH_2O(293K)($PbSO_4$的$Ksp=1.6\times10^{-8}$)。

$PbSO_4$几乎不溶于稀的强酸溶液，但能溶于醋酸或醋酸铵溶液中生成醋酸铅：



$$PbSO_4+2Ac^{-} \longrightarrow Pb(Ac)_2+SO_4^{2-}$$

$PbSO_4$溶于浓硫酸中生成可溶的酸式盐：



$$PbSO_4+H_2SO_4 \longrightarrow Pb(HSO_4)_2$$

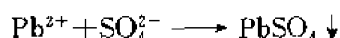
$PbSO_4$还能溶于强碱溶液，生成亚铅酸盐：



$$PbSO_4+3OH^{-} \longrightarrow [Pb(OH)_3]^{-}+SO_4^{2-}$$

$PbSO_4$的制备方法有：

①向硝酸铅溶液中加入稀硫酸或可溶性硫酸盐。



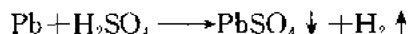
$$Pb^{2+}+SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4\downarrow$$

②PbO与硫酸作用。



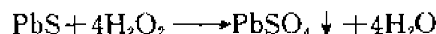
$$PbO+H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4\downarrow+H_2O$$

③金属铅溶于较浓的H_2SO_4后用水稀释。



$$Pb+H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4\downarrow+H_2\uparrow$$

④过氧化氢氧化硫化铅。



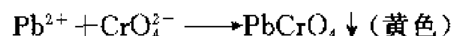
$$PbS+4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4\downarrow+4H_2O$$

硫酸铅主要用来制蓄电池和油漆颜料。

7.6.8 铬酸铅

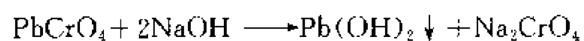
铬酸铅$PbCrO_4$是一种难溶于水的($Ksp=2.8\times10^{-13}$)黄色晶体，有毒，加热分解放出氧气，所以是一种氧化剂。

可溶性的铅盐与Na_2CrO_4作用，即可得到亮黄色的$PbCrO_4$沉淀：

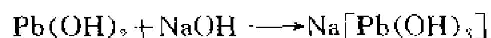


$$Pb^{2+}+CrO_4^{2-} \longrightarrow PbCrO_4\downarrow(黄色)$$

$PbCrO_4$ 能溶于过量碱中，生成亚铅酸盐：

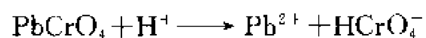


$$PbCrO_4 + 2NaOH \longrightarrow Pb(OH)_2 \downarrow + Na_2CrO_4$$



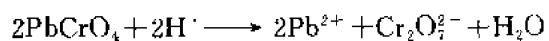
$$Pb(OH)_2 + NaOH \longrightarrow Na[Pb(OH)_3]$$

$PbCrO_4$ 还能溶于强酸溶液（如硝酸）中。当溶液酸度恰好溶解 $PbCrO_4$ 沉淀时，则生成的是铬酸氢盐 $HCrO_4^-$：



$$PbCrO_4 + H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + HCrO_4^-$$

当酸过量时，则生成的是重铬酸盐 $Cr_2O_7^{2-}$：



$$2PbCrO_4 + 2H^+ \longrightarrow 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

因为在 CrO_4^{2-} 与 $Cr_2O_7^{2-}$ 之间存在着如下的平衡关系：



$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

第 8 章　VA 族元素

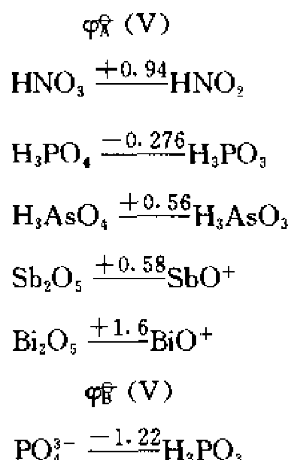
§8.1　VA 族元素通性

第 VA 族包括氮、磷、砷、锑、铋五种元素，统称为氮族元素。其中，半径较小的 N 和 P 是非金属元素；随着原子半径的增大，Sb 和 Bi 过渡为金属元素；处于中间的 As 为半金属元素。因此，氮族元素在性质的递变上也表现出从典型的非金属到金属的一个完整过渡。

氮族元素原子的价电子层结构是 ns^2np^3，它们都有半充满的 p 轨道，因而与同周期中前后元素相比，各有相对较高的电离势，与其他元素成键时都有较强的共价性。因此氮族元素要获得 3 个电子形成氧化数为 -3 的离子是比较困难的。仅电负性较大的 N 和 P 可以形成极少数的 -3 氧化态的离子型固态化合物，例如 Li_3N、Mg_3N_2、Na_3P、Ca_3P_2 等。由于 N^{3-} 和 P^{3-} 离子有较大的半径，易变形，易水解，因此在溶液中不存在 N^{3-} 和 P^{3-} 的简单水合离子。

氮族元素的金属性比相邻的第 ⅥA 族显著，因此形成正价的趋势较强。它们的最高氧化数都可以达到 $+5$，这与它们的族数相一致。但自上而下过渡到元素 Bi 时，由于 Bi 是第六周期元素，在 Bi 原子里有充满的 $4f$ 和 $5d$ 能级，而 f 和 d 电子对原子核的屏蔽作用较小，$6s$ 电子又有较大的穿透作用，所以 $6s$ 能级的能量显著降低，使 $6s$ 电子成为"惰性电子对"而不容易参加成键，结果使 Bi 常常只失去 3 个电子而显 $+3$ 氧化态，表现为较活泼的金属特性，而 -5 氧化态的 Bi 是不稳定的，是强氧化剂。因此，氮族元素自上而下低氧化数的化合物趋于稳定，高氧化数的化合物则不稳定。

氧化数为 $+5$ 的氮族化合物中，除 $+5$ 氧化态的 P 几乎不具有氧化性外，其余的在酸性溶液中都是氧化剂，特别是 HNO_3 和 Bi_2O_5 都是强氧化剂。



$\varphi_A^\ominus$ (V)

$$HNO_3 \xrightarrow{+0.94} HNO_2$$

$$H_3PO_4 \xrightarrow{-0.276} H_3PO_3$$

$$H_3AsO_4 \xrightarrow{+0.56} H_3AsO_3$$

$$Sb_2O_5 \xrightarrow{+0.58} SbO^+$$

$$Bi_2O_5 \xrightarrow{+1.6} BiO^+$$

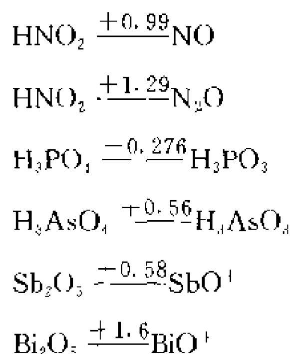
$\varphi_B^\ominus$ (V)

$$PO_4^{3-} \xrightarrow{-1.22} H_3PO_3$$

氧化数为 $+3$ 的氮族化合物，在酸性溶液中除 HNO_2 具有明显的氧化性外，其余都是还原剂，其中亚磷酸及其盐是强还原剂，$+3$ 价的 As、Sb、Bi 都是很弱的还原剂。

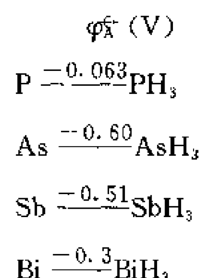


$\varphi_A^\ominus$ (V)



氧化数为−3的氮族化合物，除 NH_3 和 NH_4^+ 是弱还原剂外，其他都是很强的还原剂。

$\varphi_B^\ominus$ (V)



氮族元素除了 N 原子以外，其他原子的最外电子层都有空的 *d* 轨道，成键时，*d* 轨道也可以参与成键，所以除 N 原子具有不超过 4 的配位数以外，其他原子的最高配位数均为 6。

表 8.1 氮族元素的性质

性质 \ 名称		氮	磷	砷	锑	铋
元素符号		N	P	As	Sb	Bi
原子序数		7	15	33	51	83
相对原子质量		14.01	30.97	74.92	121.8	208.98
价电子层结构		$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
主要氧化数		−3，−2，−1，+1，+2，+3，+4，+5	−3 +1，+3，+5	−3 +3，+5	−3，+5	+3，+5
共价半径(pm)		75	110	122	143	152
离子半径(pm)	M^{3-}	171	212	222	245	
离子半径(pm)	M^{3+}	—	—	69	92	108
离子半径(pm)	M^{5+}	11	34	47	62	74
第一电离势($kJ\cdot mol^{-1}$)		1 402.3	1 011.8	944	831.6	703.3
第二电离势($kJ\cdot mol^{-1}$)		2 856.1	1 903.2	1 797.8	1 595	1 610
第三电离势($kJ\cdot mol^{-1}$)		4 578.1	2 912	2 735.5	2 440	2 466
第四电离势($kJ\cdot mol^{-1}$)		7 475.1	4 957	4 837	4 260	4 370
第五电离势($kJ\cdot mol^{-1}$)		9 444.9	6 273.9	6 043	5 400	5 400
电负性(鲍林标度)		3.04	2.19	2.18	2.05	2.02

§8.2 氮

8.2.1 氮的发现简史

对大气的研究导致了氮的发现，氮的发现不是一个人做的。早在1771年～1772年间，瑞典化学家舍勒(Scheele K. W.，1742～1786)就根据自己的实验，认识到空气是由两种彼此不同的成分组成的，即支持燃烧的“火空气”和不支持燃烧的“无效的空气”。1772年英国科学家卡文迪什(Cavendish H.，1731～1810)也曾分离出氮气，他把它称为“窒息的空气”。在同一年，英国科学家普利斯特里(Priestley J.，1733～1804)通过实验也得到了一种既不支持燃烧也不能维持生命的气体。他称它为“被燃素饱和了的空气”，意思是说，因为它吸足了燃素，所以失去了支持燃烧的能力。

但是，无论是舍勒还是卡文迪什和普利斯特里，都没有及时公布他们发现氮的结论。因此，在现在一般化学文献中，都认为氮在欧洲首先是由苏格兰医生、植物学家、化学家丹尼尔·卢瑟福(Rutherford D.，1749～1819)发现的。1772年9月，丹尼尔·卢瑟福发表了一篇极有影响的论文——《固定空气和浊气导论》，该文原稿现保存在英国博物馆。在论文中他描述了氮气的性质，这种气体不能维持动物的生命，既不能被石灰水吸收，又不能被碱吸收，有灭火的性质。他称这种气体为“浊气”或“毒气”。这里所讲的“固定空气”即今天的二氧化碳气。

在18世纪70年代，氮并没有真正被发现和理解为一种气体化学元素。卢瑟福和普利斯特里、舍勒等人一样，受当时燃素说的影响，他并没有认识到“浊气”是空气的一个组成成分。浊气、被燃素饱和了的空气、窒息的空气、无效的空气等名称都没有被接受作为氮的最终名称。

氮这个名称是1787年由拉瓦锡和其他法国科学家提出的。他们提出了新的化学命名原则，他们从希腊文的否定字头“a-”(没有)和“zoe-”(生命)衍生出azoe，即“不能维持生命”的意思。azoe就是今天我们所说的“氮”，这一词至今保留在法文中。今天的“氮”的拉丁名称Nitrogenium来自英文Nitrogen，是“硝石的组成者”的意思。元素符号为N。我国清末化学启蒙者徐寿在第一次把氮译成中文时曾写成“淡气”，意思是说，它“冲淡”了空气中的氧气。

8.2.2 单质氮

氮在地壳中的质量百分含量是0.46%，绝大部分氮是以单质分子N_2的形式存在于空气中。除了土壤中含有一些铵盐、硝酸盐外，氮以无机化合物形式存在于自然界是很少的，而氮却普遍存在于有机体中，是组成动植物体的蛋白质和核酸的重要元素。

1. 氮的性质

单质氮在常态下是一种无色、无臭的气体。在标准情况下N_2密度是$1.25g \cdot dm^{-3}$，熔点63K，沸点75K，临界温度为126K，它是个难于液化的气体。在水中的溶解度很小，在283K时，1体积水约可溶解0.02体积的N_2。

氮气分子的分子轨道式为$[K\ K\ (\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2]$，对成键有贡献的是$(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$三对电子，即形成两个$\pi$键和一个$\sigma$键。$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$对成键没有贡献，成键与反键能量近似抵消，它们相当于孤电子对。由于N_2分子中存在叁键N≡N，所以N_2分子具有很大的稳定性，将它分解为原子需要吸收941.69kJ/mol的能量。N_2分子是已知的双原子

分子中最稳定的。

由氮元素的氧化态-吉布斯自由能图(图 8.1)也可以看出，除了 NH_4^+ 离子外，氧化数为 0 的 N_2分子位于图中曲线的最低点，这表明相对于其他氧化数的氮的化合物来讲，N_2 是热力学稳定 状态。氧化数为 0 到 +5 之间的各种氮的化合物的$\triangle G^{\ominus}$ 值都位于 HNO_3 和 N_2 两点的连线(图中的虚线)的上方，因此，这些化合物在热力学上是不稳定的，容易发生歧化反应。在图中唯一一个比 N_2 分子$\triangle G^{\ominus}$值低的是 NH_4^+ 离子。

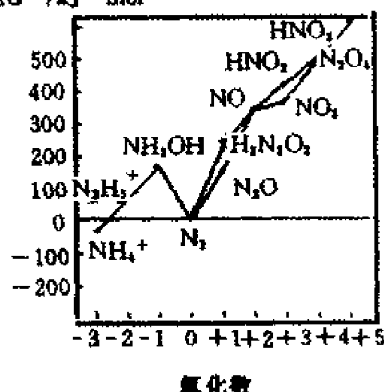
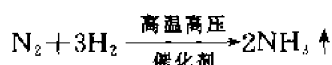


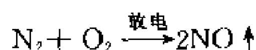
图 8.1 氮元素的氧化态-吉布斯自由能图

由氮元素的氧化态-吉布斯自由能图和 N_2 分子的结构均可以看出，单质 N_2 不活泼，只有在高温高压并有催化剂存在的条件下，氮气才可以和氢气反应生成氨：



$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温高压}} 2NH_3\uparrow$$

在放电条件下，氮气才可以和氧气化合生成一氧化氮：



$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{放电}} 2NO\uparrow$$

在水力发电很发达的国家，这个反应已用于生产硝酸。

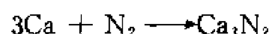
N_2 能与电离势小而且其氮化物具有高晶格能的金属生成离子型氮化物。例如：

N_2 与金属锂在常温下就可直接反应：



$$6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$$

N_2 与碱土金属 Mg、Ca、Sr、Ba 在炽热的温度下作用：



$$3Ca + N_2 \longrightarrow Ca_3N_2$$

N_2 与硼或铝要在白热的温度下才能反应：



$$2B + N_2 \longrightarrow 2BN\ (\text{大分子化合物})$$

N_2 与硅或其他族元素的单质一般要在高于 1 473K 的温度下才能反应。

2. 氮的制备

单质氮一般是由液态空气的分馏而制得的，常以 1.52×10^7Pa 的压力把氮气装在气体钢瓶中运输和使用。一般钢瓶中氮气的纯度约 99.7% 。

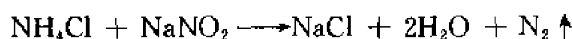
实验室中制备少量氮气的基本原理是用适当的氧化剂将氨或铵盐氧化，最常用的是如下几种方法：

①加热亚硝酸铵的溶液：



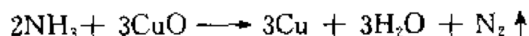
$$NH_4NO_2(aq) \xrightarrow{\triangle} N_2\uparrow + 2H_2O$$

②亚硝酸钠与氯化铵的饱和溶液相互作用：



$$NH_4Cl + NaNO_2 \longrightarrow NaCl + 2H_2O + N_2\uparrow$$

③将氨通过红热的氧化铜：



$$2NH_3 + 3CuO \longrightarrow 3Cu + 3H_2O + N_2\uparrow$$

④氨与溴水反应：



$$8NH_3 + 3Br_2(aq) \longrightarrow 6NH_4Br + N_2\uparrow$$

⑤重铬酸铵加热分解：



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\triangle} Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2\uparrow$$

3. 氮的用途

氮主要用于合成氨，由此制造化肥、硝酸和炸药等，氨还是合成纤维(锦纶、腈纶)、合成树脂、合成橡胶等的重要原料。由于氮的化学惰性，因此常用作保护气体，以防止某些物体暴露于空气时被氧所氧化。用氮气填充粮仓，可使粮食不霉烂、不发芽，长期保存。液氮还可用作深度冷冻剂。

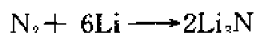
8.2.3 氮的成键特征和价键结构

由于单质 N_2 在常态下异常稳定，因此人们常误认为氮是一种化学性质不活泼的元素。而实际上元素氮有很高的化学活性。N 的电负性(3.04)仅次于 F 和 O，说明它能和其他元素形成较强的键。另外，单质 N_2 分子的稳定性恰好说明 N 原子的活泼性。问题是目前人们还没有找到在常温常压下能使 N_2 分子活化的最优条件。但在自然界中，植物根瘤上的一些细菌却能够在常温常压的低能量条件下，把空气中的 N_2 转化为氮化合物，作为肥料供作物生长使用，所以固氮的研究一直是一个重要的科学研究课题。因此，我们有必要详细了解氮的成键特性和价键结构。

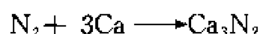
N 原子的价电子层结构为 $2s^22p^3$，即有 3 个成单电子和一对孤电子对，以此为基础，在形成化合物时，可生成如下三种键型：离子键、共价键和配位键。

1. 形成离子键

N 原子有较高的电负性(3.04)，它同电负性较低的金属，如 Li(电负性 0.98)、Ca(电负性 1.00)、Mg(电负性 1.31)等形成二元氮化物时，能够获得 3 个电子而形成 N^{3-} 离子：



$$N_2 + 6Li \longrightarrow 2Li_3N$$



$$N_2 + 3Ca \longrightarrow Ca_3N_2$$



$$N_2 + 3Mg \longrightarrow Mg_3N_2$$

N^{3-} 离子的负电荷较高，半径较大(171pm)，遇到水分子会强烈水解，因此 N^{3-} 的离子型化合物只能存在于干态，不会有 N^{3-} 的水合离子。



$$Ca_3N_2 + 6H_2O \xrightarrow{水解} 3Ca(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

2. 形成共价键

N 原子同电负性较高的非金属形成化合物时，形成如下几种共价键：

① N 原子采取 sp^3 杂化态，形成三个共价单键，保留一对孤电子对，分子构型为三角锥型，例如 NH_3、NF_3、NCl_3 等。

若形成四个共价单键，则分子构型为正四面体型，例如 NH_4^+ 离子。

② N 原子采取 sp^2 杂化态，形成一个共价双键和一个共价单键，并保留有一对孤电子对，分子构型为角形，例如 Cl—N═O (N 原子与 O 原子形成一个 σ 键和一个 π 键，N 原子上的一对孤电子对使分子成为角形)。

若没有孤电子对时，则分子构型为三角形，例如 HNO_3 分子或 NO_3^- 离子。在 HNO_3 中，N 原子分别与三个 O 原子形成三个 σ 键，它的 π 轨道上的一对电子和两个 O 原子的成单 π 电子形成一个三中心四电子的不定域 π 键 Π_3^4。在 NO_3^- 离子中，三个 O 原子和中心 N 原子之间形成一个四中心六电子的不定域大 π 键 Π_4^6。这种结构使硝酸中 N 原子的表观氧化数为+5。由于存在大 π 键，因此硝酸盐在常况下是足够稳定的。

③N 原子采取 sp 杂化，形成一个共价叁键，并保留有一对孤电子对，分子构型为直线形，例如 N_2 分子和 CN^- 中 N 原子的结构。

3. 形成配位键

N 原子在形成单质或化合物时，常保留有孤电子对，因此这样的单质或化合物便可作为电子对给予体，向金属离子配位，例如$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]^{2+}$。此外，许多过渡金属还能与 N_2 分子形成配合物，例如$[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+}$、$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$。对这类配合物的研究，有可能解决 N_2 分子在低能量条件下的活化问题。

表 8.2 氮原子的成键特征和价键结构

结构基础		杂化态	σ键	π键	孤电子对	分子形态	化合物举例
共价键	—N— (三个单键)	sp^3	4 3	0 0	0 1	正四面体 三角锥	NH_4^+ NH_3 NF_3
	—N=	sp^2	3 2	1 1	0 1	三角形 角形	NO_3^- HNO_3 ClNO
	N≡	sp	1	2	1	直线形	:N≡N: [:C≡N:]$^-$
离子键 N^{3-}		离子型氮化物：Li_3N、Ca_3N_2、Mg_3N_2 等					
配位键		配位化合物：氨合物、铵合物、过渡金属氮分子配位化合物					

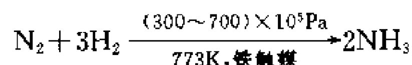
8.2.4 氮的氢化物

氮的氢化物一般有氨 NH_3、联氨 N_2H_4、羟胺 NH_2OH 和氢叠氮酸 HN_3。其中最重要的是氨，它是氮的最重要化合物之一。

1. 氨 NH_3

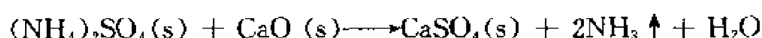
① NH_3 的制备

氨是一种有刺激性臭味的无色气体，工业上制备氨是用氮气和氢气在高温高压和催化剂存在下直接反应合成的：



$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[773K,\text{铁触媒}]{(300\sim700)\times10^5Pa} 2NH_3$$

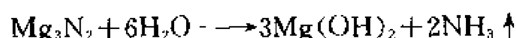
实验室中通常用铵盐和强碱的反应来制备少量氨气：



$$(NH_4)_2SO_4(s) + CaO(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

有些铵盐（如 NH_4NO_3、$(NH_4)_2Cr_2O_7$ 等）受热分解可能产生氮气或氮的氧化物，所以一般用非氧化性酸的铵盐（如 NH_4Cl）。

实验室中另一种制备氨的方法是用氮化物同水作用：



$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

②NH_3 分子结构

在 NH_3 分子中，N 原子采取不等性 sp^3 杂化，有一对孤电子对和三个与 H 原子结合成的共价单键。由于孤电子对对成键电子对的排斥作用，使 N—H 键之间的键角∠HNH 不是正四面体的 109°28′，而是 107°，分子形状是三角锥状的。这种结构使得 NH_3 分子有相当大的极性（偶极矩为 5.5×10^{-30}C·m），易形成氢键。

③ NH_3 的物理性质

NH_3 极易溶于水，其在水中的溶解度比所有其他气体都大。273K 时 1dm³ 水能溶解1 200 dm³ 的氨。通常把溶有氨的水溶液叫做氨水。一般市售浓氨水的密度是 0.91g·cm⁻³，含 NH_3 约 28%。

NH_3 在常温下很容易被加压液化。液氨是一个很好的溶剂，由于分子的极性和存在氢键，液氨在许多物理性质方面同水非常相似(见表 8.3)。

表 8.3 液氨和水的物理性质比较

性质 \ 名称	NH_3	H_2O
熔点(K)	195.26	273
沸点(K)	239.58	373
熔解热($kJ\cdot mol^{-1}$)	5.657	6.024
蒸发热($kJ\cdot mol^{-1}$)	23.351	40.668
临界温度(K)	405.9	647.0
临界压力(Pa)	1.14×10^7	2.21×10^7
介电常数	26.7 (−213K)	87.7 (273K)
密度($g\cdot cm^{-3}$)	0.7253	1.00
生成热(298K)($kJ\cdot mol^{-1}$)	−46.11	−241.82
偶极矩(C·m)	4.9×10^{-30}	6.1×10^{-30}

NH_3 和 H_2O 相比，它们的差别在于：

(a) NH_3 是比 H_2O 更强的亲质子试剂，或者说是更好的电子对给予体。

(b) NH_3 放出质子 H^+ 的倾向弱于 H_2O 分子。

一些活泼的金属可以从水中置换氢并生成氢氧化物，在液氨中就不那么容易置换氢。但液氨能够溶解金属生成一种蓝色溶液。这种金属液氨溶液能够导电，并缓慢分解而放出氢气，有强还原性。例如钠的液氨溶液：



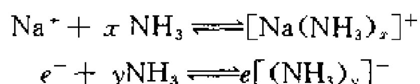
$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2Na^+ + 2NH_2^- + H_2\uparrow$$

金属液氨溶液显蓝色、能导电并有强还原性的原因是因为在溶液中生成"氨合电子"的缘故。例如金属钠溶解在液氨中时失去它的价电子生成正电子：



$$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$$

然后液氨分子同离子和电子发生溶剂加合作用：



$$Na^+ + x\,NH_3 \rightleftharpoons [Na(NH_3)_x]^+$$

$$e^- + yNH_3 \rightleftharpoons e[(NH_3)_y]^-$$

④ NH_3 的化学性质

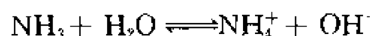
NH_3 的主要化学性质有以下几个方面：

(a) 易形成配合物

NH_3 分子中的孤电子对倾向于和别的分子或离子形成配位键，生成各种形式的氨合物。如$[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$BF_3 \cdot NH_3$ 等都是以 NH_3 为配体的配合物。

(b) 弱碱性

NH_3 极易溶于水，在水中主要形成水合分子 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 $2NH_3 \cdot H_2O$。在这些水合物中既不存在 NH_4^+ 和 OH^-，也不存在 NH_4OH 分子，它们是氨分子通过氢键（键长为 276pm）同水分子相连接的。在 298K 时，0.1mol·dm^{-3} NH_3 水溶液中只有 1.34%发生电离作用：



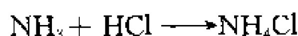
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

上述反应的平衡常数表示式是：

$$K^\ominus = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

所以 NH_3 水溶液显弱碱性。

NH_3 和氯化氢 HCl 在气态或水溶液中都能直接化合生成氯化铵 NH_4Cl：



$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

NH_3 和其他酸作用也同样得到相应的铵盐。

(c)取代反应

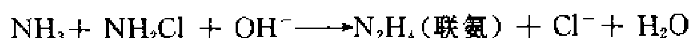
取代反应可以从两方面来考虑。一种情况是 NH_3 分子中的 H 可以被其他原子或基团取代，生成氨基$-NH_2$、亚氨基 $>NH$ 和氮化物 $N\equiv$ 的衍生物。例如：



$$2Na + 2NH_3 \xrightarrow{623K} 2NaNH_2(\text{氨基钠}) + H_2\uparrow$$



$$NH_4Cl + 3Cl_2 \longrightarrow 4HCl + NCl_3(\text{三氯化氮})$$



$$NH_3 + NH_2Cl + OH^- \longrightarrow N_2H_4(\text{联氨}) + Cl^- + H_2O$$

取代反应的另一种情况是以氨基 $-NH_2$或亚氨基 $>NH$ 取代其他化合物中的原子或基团。例如：



$$COCl_2(\text{光气}) + 4NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2(\text{尿素}) + 2NH_4Cl$$



$$SOCl_2 + 4NH_3 \longrightarrow SO(NH_2)_2(\text{亚硫胺}) + 2NH_4Cl$$



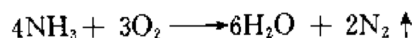
$$HgCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow Hg(NH_2)Cl\downarrow(\text{氨基氯化汞}) + NH_4Cl$$

这些取代反应实际上是 NH_3 参与的复分解反应，类似于水解反应，所以这种反应也常称为氨解反应。

(d) 还原性

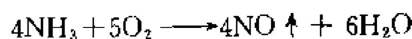
NH_3 分子和 NH_4^+ 离子中 N 的氧化数为－3，因此在一定条件下它们能失去电子而显还原性。例如：

Ⅰ. NH_3 在空气中不能燃烧，却能在纯氧中燃烧：



$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 6H_2O + 2N_2\uparrow$$

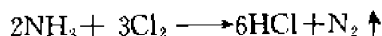
在催化剂（铂网）的作用下，NH_3 可被氧化成 NO：



$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO\uparrow + 6H_2O$$

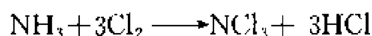
这个反应是工业合成硝酸的基础。

Ⅱ. Cl_2 或 Br_2 在常温下也能在气态或溶液中把 NH_3 氧化成单质 N_2：



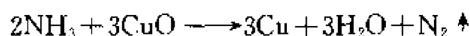
$$2NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow 6HCl + N_2\uparrow$$

若 Cl_2 过量，则生成 NCl_3：



$$NH_3+3Cl_2 \longrightarrow NCl_3+3HCl$$

Ⅲ. NH_3 通过热的 CuO 可以被氧化成单质 N_2：



$$2NH_3+3CuO \longrightarrow 3Cu+3H_2O+N_2\uparrow$$

氨与过氧化氢或高锰酸盐作用，也均可被氧化成单质 N_2：

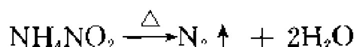


$$2NH_3+3H_2O_2 \longrightarrow 6H_2O+N_2\uparrow$$

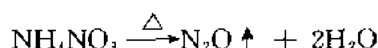


$$2NH_3+2MnO_4^- \longrightarrow 2MnO_2\downarrow+2OH^-+2H_2O+N_2\uparrow$$

Ⅳ. NH_4^+ 离子的还原性比 NH_3 分子更为明显，许多有氧化性的含氧酸的铵盐，受热会发生激烈反应，其中 N^{3-} 被氧化成 N_2 或其他氮的氧化物。例如：



$$NH_4NO_2 \xrightarrow{\triangle} N_2\uparrow+2H_2O$$



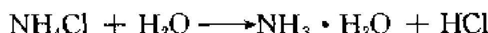
$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\triangle} N_2O\uparrow+2H_2O$$

热的 HNO_3 和 HCl 的混合物可以将溶液中的铵离子完全氧化成氮或氮的氧化物。当要消除溶液中的 NH_4^+ 离子时，这个反应是非常有用的。

⑤铵盐及铵盐的鉴定反应

(a) 铵盐一般是无色的晶体，易溶于水。NH_4^+ 和 Na^+ 是等电子体，因此 NH_4^+ 具有+1价金属离子的性质。NH_4^+ 离子有较大的半径(148pm)，近似于 K^+(133pm)、Rb^+(148pm)离子的半径，所以铵盐常与钾盐、铷盐同晶，并有相似的溶解度。

(b) 由于氨的弱碱性，铵盐都有一定程度的水解，由强酸组成的铵盐，其水溶液显酸性：



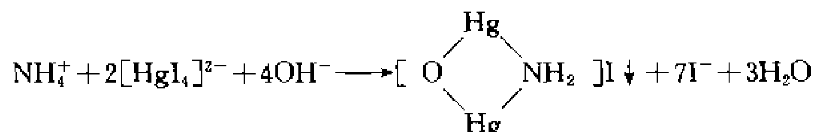
$$NH_4Cl+H_2O \longrightarrow NH_3\cdot H_2O+HCl$$

(c) 在任何铵盐的溶液中加入强碱并加热，就会释放出 NH_3，这是检验是否是铵盐的特征反应。



$$NH_4^++OH^- \xrightarrow{\triangle} NH_3\uparrow+H_2O$$

铵盐的另一种鉴定方法是向含有 NH_4^+ 的溶液中加入奈斯勒试剂，即能产生特征的红褐色沉淀：



$$NH_4^++2[HgI_4]^{2-}+4OH^- \longrightarrow [O(Hg)_2NH_2]I\downarrow+7I^-+3H_2O$$

(d)铵盐的一个重要性质是它的热稳定性差，固态铵盐加热易分解为氨和相应的酸：



$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{常温} NH_3\uparrow+CO_2\uparrow+H_2O$$

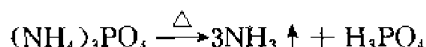


$$NH_4Cl \xrightarrow{\triangle} NH_3\uparrow+HCl\uparrow$$

如果酸是不挥发性的，则只有氨挥发逸出，而酸或酸式盐则残留在容器中：

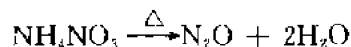


$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} NH_3\uparrow+NH_4HSO_4$$



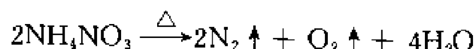
$$(NH_4)_3PO_4 \xrightarrow{\triangle} 3NH_3\uparrow+H_3PO_4$$

如果相应的酸有氧化性，则分解出来的 NH_3 会立即被氧化，例如 NH_4NO_3 受热分解时，NH_3 被氧化成 N_2O：



$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\triangle} N_2O+2H_2O$$

如果加热温度高于 573K，则 N_2O 又分解为 N_2 和 O_2：



$$2NH_4NO_3 \xrightarrow{\triangle} 2N_2\uparrow + O_2\uparrow + 4H_2O$$

由于这些化合物分解时产生大量的热，分解产物是气体，所以如果在密闭的容器中进行就会发生爆炸。基于这个性质，NH_4NO_3 可用于制造炸药。

2. 联氨 N_2H_4

联氨 NH_2-NH_2 又叫"肼"，可以看成是 NH_3 分子内的一个 H 原子被氨基 $-NH_2$ 取代的衍生物，其分子结构如图 8.2 所示。联氨的结构类似于过氧化氢 H_2O_2，根据联氨分子具有很大极性（$\mu=6.1\times10^{-30}C\cdot m$）这一事实，说明它是顺式结构。在 N_2H_4 中每个 N 原子上都有一对 σ 孤电子对，N 的氧化数为 -2。

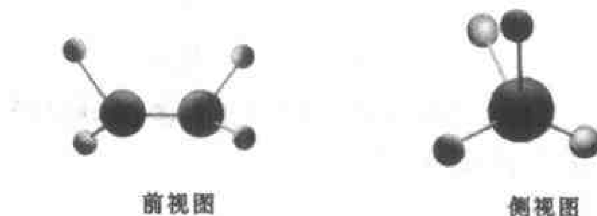
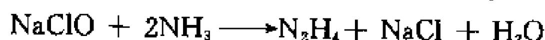


图 8.2 联氨 NH_2-NH_2 分子结构

联氨的制备方法是用次氯酸钠 NaClO 溶液氧化过量的 NH_3，总的反应是：

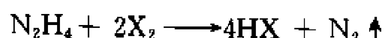


$$NaClO + 2NH_3 \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

N_2H_4 是一种无色的高度吸湿性的可燃液体，在 N_2H_4 中 N 原子的孤电子对可以同 H^+ 结合而显碱性，但其碱性不如 NH_3 强，N_2H_4 是一个二元弱碱。

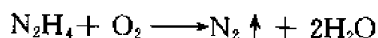
N_2H_4 和 NH_3 一样也能生成配位化合物，例如配位化合物 $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$ 和 $[(NO_2)_2Pt(N_2H_4)_2Pt(NO_2)_2]$ 等。

在碱性溶液中，N_2H_4 是个强还原剂，它能将 $AgNO_3$ 还原成单质银，也可以被卤素氧化：



$$N_2H_4 + 2X_2 \longrightarrow 4HX + N_2\uparrow$$

N_2H_4 在空气中燃烧或与过氧化氢 H_2O_2 反应时，都能放出大量的热，因此可用作火箭燃料，做火箭的推进剂：



$$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

$$\triangle H^\ominus = -621.74\ kJ\cdot mol^{-1}$$



$$N_2H_4 + 2H_2O_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 4H_2O$$

$$\triangle H^\ominus = -642.24\ kJ\cdot mol^{-1}$$

3. 羟胺 NH_2OH

羟胺 NH_2OH 可以看作是 NH_3 分子内的一个 H 原子被羟基 $-OH$ 取代的衍生物，它的分子结构如图 8.3 所示。

在羟胺分子中，N 原子的氧化数为 -1，N 原子上有一对孤电子对。和联氨一样，羟胺是一种比联氨还弱的碱。由于孤电子对的存在，羟胺也可以作为配位体，生成配位化合物，如 $Zn(NH_2OH)_2Cl_2$。

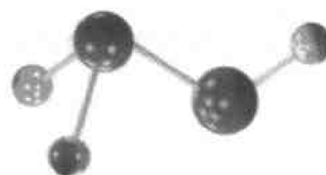


图 8.3 羟胺 NH_2OH 分子结构

纯羟胺是一种不稳定的白色固体。在碱性溶液中羟胺是较强的还原剂，例如它能把银盐还原成单质银：



$$2NH_2OH + 2AgBr \longrightarrow 2Ag + N_2\uparrow + 2HBr + 2H_2O$$

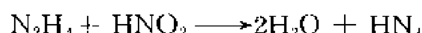


$$2NH_2OH + 4AgBr \longrightarrow 4Ag + N_2O + 4HBr + H_2O$$

用联氨或羟胺作还原剂的优点，一方面是它们有强还原性，另一方面是它们的氧化产物可以脱离反应系统，不会给反应液带来杂质。

4. 氢叠氮酸 HN_3

联氨被亚硝酸氧化时便可生成氢叠氮酸 HN_3：



$$N_2H_4 + HNO_2 \longrightarrow 2H_2O + HN_3$$

HN_3 的分子结构如图 8.4 所示。

在 HN_3 分子中，三个 N 原子以直线相连，H－N 键与 N－N－N 键间的夹角为 110.9°，显然靠近 H 原子的第 1 个 N 原子是 sp^2 杂化的，第 2 和第 3 个 N 原子都是 sp 杂化的，在三个 N 原子间存在着离域的 Π_3^4 大 π 键。HN_3 中 N 原子的平均氧化数为 $-1/3$ 。N_3^- 离子是一个似卤离子，反应性能类似于卤离子，例如 AgN_3 也是难溶于水的。

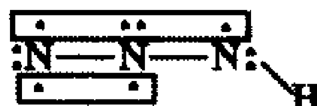


图 8.4 氢叠氮酸 HN_3 分子结构

纯 HN_3 是无色液体，是一种爆炸物，受热或受撞击就爆炸，常用作引爆剂。HN_3 在水溶液中是稳定的，在水中略有电离，它的酸性类似于醋酸，是个弱酸。

8.2.5 氮的氧化物

N 原子和 O 原子可以有多种形式结合，在这些结合形式中，N 的氧化数可以从 +1 变到 +5。在五种常见的氮的氧化物（一氧化氮 NO、二氧化氮 NO_2、一氧化二氮 N_2O、三氧化二氮 N_2O_3、五氧化二氮 N_2O_5）中，以一氧化氮 NO 和二氧化氮 NO_2 较为重要。

1. 一氧化氮 NO

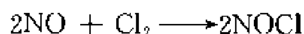
在 NO 分子中，N 原子采取 sp 杂化，形成一个 σ 键、一个 π 键和一个三电子 π 键。N 的氧化数为 +2。NO 共有 11 个价电子，全部成对是不可能的，因此 NO 是一个奇电子分子，是顺磁性的。

NO 是一种无色气体，微溶于水但不与水反应，不助燃，常温下与氧立即反应生成红棕色的 NO_2：



$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2\uparrow$$

由于分子中有孤电子对，故易与卤素加合反应生成卤化亚硝酰：



$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$

NO 也可以作为配位体与过渡金属离子生成配位化合物，它与 Fe^{2+} 生成的亚硝酰合物，是检验硝酸根的“棕色环实验”的基础：



$$NO + FeSO_4 \longrightarrow [Fe(NO)]SO_4$$

NO 是一种中性氧化物而不是一种酸酐。

实验室中制备 NO 的方法是用铜与稀硝酸反应：

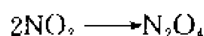


$$3Cu + 8HNO_3(稀) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

2. 二氧化氮 NO_2

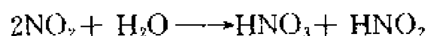
在 NO_2 分子中，N 原子采取 sp^2 杂化，形成两个 σ 键、一个三电子 π 键，N 的氧化数为 +4，分子构型为三角形。NO_2 共有 17 个价电子，是一个奇电子分子，是顺磁性的。

NO_2 是一种红棕色有毒的气体，低温时易聚合成无色的 N_2O_4：



$$2NO_2 \longrightarrow N_2O_4$$

NO_2 易溶于水或碱中，生成硝酸和亚硝酸或硝酸盐和亚硝酸盐的混合物，是一种混合酸酐：



$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

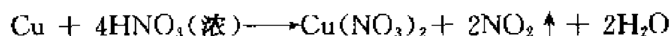


$$2NO_2 + 2NaOH \longrightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

将 NO 氧化成用铜与浓 HNO_3 反应均可制备 NO_2：



$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2\uparrow$$



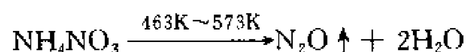
$$Cu + 4HNO_3(浓) \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

3. 一氧化二氮 N_2O

N_2O 是一种无色气体，有甜味，能溶于水，但不与水作用；能助燃，是一种中性氧化物，常被用作麻醉剂。

N_2O 的分子是直线形的，N 原子采取 *sp* 杂化，生成两个 σ 键、两个三中心四电子 π 键，N 的氧化数为+1。

利用硝酸铵加热分解可制备出 N_2O：



$$NH_4NO_3 \xrightarrow{463K\sim573K} N_2O\uparrow + 2H_2O$$

4. 三氧化二氮 N_2O_3

N_2O_3 是不稳定的蓝色气体，将 NO 和 NO_2 缩合在一起就可以得到 N_2O_3：



$$NO(无色) + NO_2(红棕色) \rightleftharpoons N_2O_3(蓝色)$$

常压下 N_2O_3 即可分解为 NO 和 NO_2。N_2O_3 是一个酸性氧化物，它是亚硝酸的酸酐。

N_2O_3 分子的结构如图 8.5 所示。

在分子中 N 原子都采取 sp^2 杂化，两个 N 原子通过 σ 共价键相连，在整个分子中存在着一个五中心六电子的离域大 π 键 Π_5^6。N 的氧化数为+3。

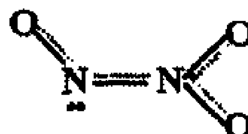


图 8.5　N_2O_3 分子的结构

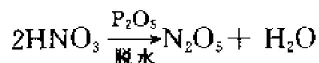
5. 五氧化二氮 N_2O_5

N_2O_5 是一种白色固体，易潮解，极不稳定，能爆炸性分解，分解为 NO_2 和 O_2，是强氧化剂，溶于水生成硝酸，它是硝酸的酸酐：

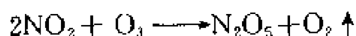


$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$

N_2O_5 可用 P_2O_5 使 HNO_3 脱水或用 NO_2 与臭氧 O_3 反应来制备：



$$2HNO_3 \xrightarrow[脱水]{P_2O_5} N_2O_5 + H_2O$$



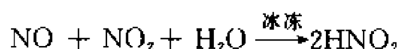
$$2NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2\uparrow$$

N_2O_5 分子在气相中结构如下：N 原子以 sp^2 杂化成键，形成 6 个 σ 键、2 个三中心四电子 π 键 Π_3^4。

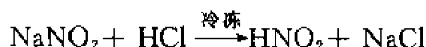
8.2.6 亚硝酸及其盐

1. 亚硝酸的制备

把等摩尔的 NO 和 NO_2 的混合物溶解在冰冻的水中或者向亚硝酸盐的冷溶液中加入强酸，都可以在溶液中生成亚硝酸：



$$NO + NO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{冰冻}} 2HNO_2$$



$$NaNO_2 + HCl \xrightarrow{\text{冷冻}} HNO_2 + NaCl$$

HNO_2 很不稳定，仅存在于冷的稀溶液中，微热甚至冷时便会分解成 NO、NO_2 和 H_2O。

2. 亚硝酸的结构

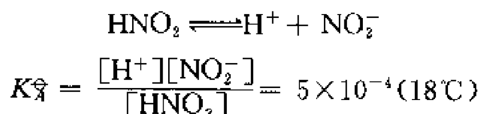
在 HNO_2 分子中，N 原子采取 sp^2 杂化，生成两个 σ 键、一个 π 键，还有一对孤电子对，NO_2^- 离子为平面三角形结构，N 的氧化数为+3。

HNO_2 有两种结构：顺式和反式。一般来讲，反式结构比顺式结构稳定。

3. 亚硝酸及其盐的性质

①弱酸性

HNO_2 是弱酸，但酸性比醋酸略强：



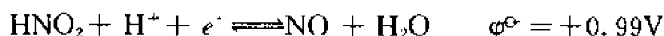
$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$$

$$K_a^\ominus = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5\times10^{-4}(18℃)$$

②氧化性

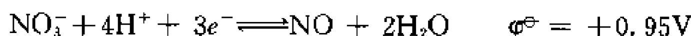
亚硝酸及其盐中 N 原子具有中间氧化态+3，虽然它们既具有氧化性又具有还原性，但以氧化性为主，而且它的氧化能力在稀溶液时比 NO_3^- 离子还强，这一点可从它们在酸性溶液中的标准电极电势值看出：

酸性溶液中 HNO_2 的 $\varphi^\ominus$ 值：



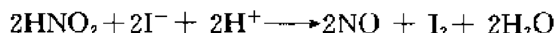
$$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O \qquad \varphi^\ominus = +0.99V$$

酸性溶液中 HNO_3 的 $\varphi^\ominus$ 值：



$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O \qquad \varphi^\ominus = +0.95V$$

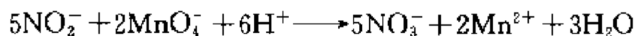
在酸性溶液中，HNO_2 的 $\varphi^\ominus$ 值比 HNO_3 的高，所以在稀溶液中 NO_2^- 可以将 I^- 氧化成单质 I_2，而 NO_3^- 却不能氧化 I^-，这是 NO_2^- 与 NO_3^- 离子的重要区别之一。这个反应可用于鉴定 NO_2^- 离子。



$$2HNO_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$$

③还原性

虽然在酸性溶液中 HNO_2 是个较强的氧化剂，但遇到比它氧化性更强的 $KMnO_4$、Cl_2 等强氧化剂时，它也可以表现出还原性，被氧化为硝酸盐：



$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$



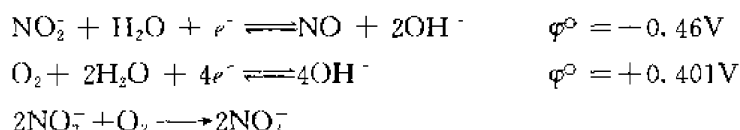
$$NO_2^- + Cl_2 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2Cl^-$$

在碱性溶液中 NO_2^- 的还原性是主要的，空气中的氧就能把 NO_2^- 氧化成 NO_3^-。

碱性溶液中 NO_2^- 和 O_2 的 $\varphi^\ominus$ 值如下：

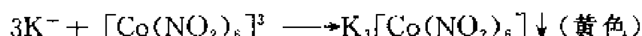


$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^- \qquad \varphi^\ominus = +0.01V$$



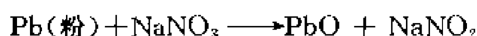
④NO_2^- 离子易生成配位化合物

在 NO_2^- 离子中，N 原子和 O 原子上都有孤电子对，它们能分别与许多过渡金属离子生成配位键，形成配位化合物，例如$[Co(NO_2)_6]^{3-}$和$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$等，它与 K^+ 离子生成黄色的 $K_3[Co(NO_2)_6]$沉淀，此方法可用于鉴定 K^+离子的存在：



⑤热稳定性

亚硝酸盐具有很高的热稳定性，可用金属在高温下还原硝酸盐的方法来制备亚硝酸盐：



亚硝酸盐除黄色的 $AgNO_2$ 不溶于水外，一般都易溶于水。亚硝酸盐有毒，是致癌物质。

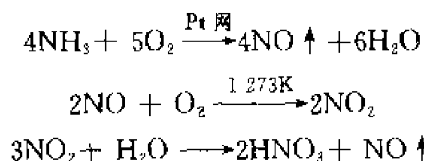
8.2.7 硝酸及其盐

硝酸是重要的工业三酸之一，它是制造炸药、染料、硝酸盐和许多其他化学药品的重要原料。

1. 硝酸的制备方法

①氨催化氧化法

氨催化氧化法是目前主要的工业制造硝酸的方法。在 1 273K 和铂网(90%Pt，10%Rh 合金网)为催化剂时，NH_3 可以被空气中的 O_2 氧化成 NO，NO 进一步与 O_2 作用生成 NO_2，NO_2 被水吸收就成为硝酸：



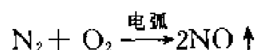
用这个方法制得的硝酸溶液含约 50%HNO_3，若要得到更高浓度的硝酸，可在稀 HNO_3 中加浓 H_2SO_4 作为吸水剂，然后蒸馏。

HNO_3 不稳定，受热或受光照射会慢慢分解：



②电弧法

让空气通过温度为 4 273K 的电弧，然后将混合气体迅速冷却到 1 473K 以下，可以得到 NO 气体：

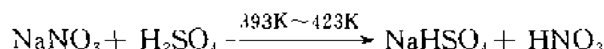


进一步冷却，并使得 NO 与 O_2 作用变成 NO_2，然后用水吸收制成硝酸。此方法受电力资源的限制。

在自然界里，雷电把空气里一部分 N_2 和 O_2 结合在一起，生成的氮的氧化物被雨水吸收成硝酸而淋入土壤中，再和沙石土壤化合成硝酸盐或其他含氮化合物，经植物吸收而变成有机氮化合物——蛋白质等。这种过程与植物通过根瘤菌把空气中的氮固定为氮化合物的过程一起维持着氮素在自然界的循环。

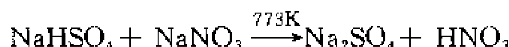
③硝酸盐与浓硫酸作用法

在实验室中，可用硝酸盐与浓硫酸反应来制备少量硝酸，此法过去曾用于工业生产。



$$NaNO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{393K\sim423K} NaHSO_4 + HNO_3$$

由于 HNO_3 是一个挥发性酸，因此可以从反应混合物中蒸馏出来。在这个反应中只能利用 H_2SO_4 中的一个氢，因为第二步反应：



$$NaHSO_4 + NaNO_3 \xrightarrow{773K} Na_2SO_4 + HNO_3$$

需要在 773K 左右进行，此时 HNO_3 会分解，反而使产率降低。

2. 硝酸分子的结构

在 HNO_3 分子中，N 原子采取 sp^2 杂化，形成三个 σ 键，三个 O 原子围绕 N 原子在同一平面上成三角形。N 原子 π 轨道上的一对电子和两个 O 原子的成单 π 电子形成一个垂直于 sp^2 平面的三中心四电子的不定域 π 键 Π_3^4，N 原子的表观氧化数为+5。

在 NO_3^- 中，每个∠ONO 键角是 120°，N 原子仍是 sp^2 杂化，除形成三个 σ 键外，还与三个 O 原子形成一个 Π_4^6 键。

3. 硝酸的强氧化性

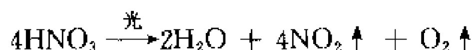
强氧化性是硝酸的一个重要化学性质。让我们从反应机理、与金属反应、与非金属反应三个方面讨论硝酸的强氧化性。

①反应机理

硝酸的强氧化性是由于：

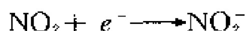
(a)HNO_3 中的 N 处于最高氧化态+5。

(b)HNO_3 分子不稳定，受光照射时会分解而放出 O_2 和 NO_2：

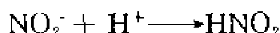


$$4HNO_3 \xrightarrow{光} 2H_2O + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

分解出的 NO_2 对反应有催化作用，HNO_3 获得还原剂的电子，反应便被加速：



$$NO_2 + e^- \longrightarrow NO_2^-$$



$$NO_2^- + H^+ \longrightarrow HNO_2$$



$$HNO_3 + HNO_2 \longrightarrow H_2O + 2NO_2\uparrow$$

Cu 和 HNO_3 反应，最初速率很慢，随后逐渐加快，若向溶液中加入 $NaNO_2$ 晶体，则可加快 Cu 与 HNO_3 的反应。另外，发烟 HNO_3 之所以有很强的氧化性，就是因为在酸中溶解有很多 NO_2 的缘故。这些事实就是 NO_2 有催化作用的证据。

②与金属反应

除少数金属(金、铂、铱、铑、钌、钛、铌等)外，HNO_3 几乎可以氧化所有金属生成硝酸盐。例如：



$$4HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$4HNO_3 + Hg \longrightarrow Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

铁、铝、铬等与冷的浓 HNO_3 接触时会被钝化，所以现在一般用铝制容器来装盛浓 HNO_3。

稀 HNO_3 也有较强的氧化能力。与浓 HNO_3 不同之处在于，稀 HNO_3 的反应速度慢，氧化能力较弱，被氧化的物质不能达到最高氧化态，例如 Hg_2^{2+}：



$$6Hg + 8HNO_3 \longrightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

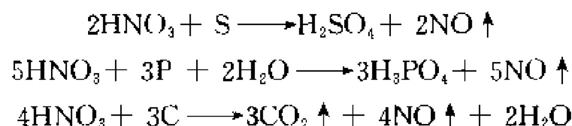


$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

浓 HNO_3 作为氧化剂时，其还原产物多数为 NO_2。硝酸与金属反应，其还原产物中 N 的氧化数降低多少，主要取决于酸的浓度、金属的活泼性和反应的温度。这一反应很复杂，往往同时生成多种还原产物。

③与非金属反应

非金属中除 Cl_2、O_2、稀有气体外，都能被浓 HNO_3 氧化成氧化物或含氧酸，例如：



$$2HNO_3 + S \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO\uparrow$$
$$5HNO_3 + 3P + 2H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$
$$4HNO_3 + 3C \longrightarrow 3CO_2\uparrow + 4NO\uparrow + 2H_2O$$

有机物或碳能被浓 HNO_3 氧化成 CO_2，有些有机物遇到浓 HNO_3 甚至可以燃烧。浓 HNO_3 与非金属作用时的还原产物往往是 NO。

4. 硝酸盐的热不稳定性

硝酸盐的热稳定性不如亚硝酸盐，硝酸盐受热易分解。硝酸盐的热分解情况较复杂，主要分为以下几种：

①碱金属和碱土金属的无水硝酸盐热分解生成亚硝酸盐并放出氧气：



$$2NaNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

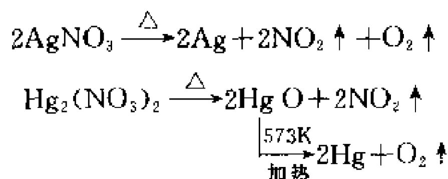
②电位顺序在 Mg 与 Cu 之间的金属元素的无水硝酸盐热分解时生成相应金属的氧化物，例如：



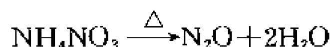
$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

（电位顺序：K、Na、Mg、Zn、Fe、Ni、Sn、Pb、H、Cu、Hg、Ag、Au）

③硝酸盐的阳离子如果有氧化能力或还原能力，则它们的无水硝酸盐受热分解时，可能发生阴、阳离子之间的氧化还原反应，例如：

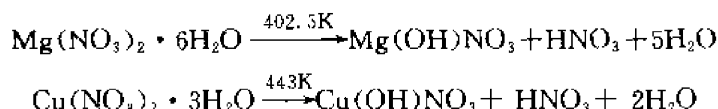


$$2AgNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$
$$Hg_2(NO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} 2HgO + 2NO_2\uparrow$$
$$\xrightarrow[\text{加热}]{573K} 2Hg + O_2\uparrow$$



$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\triangle} N_2O + 2H_2O$$

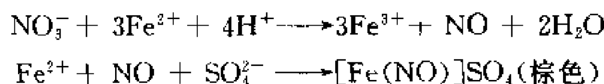
④含有结晶水的硝酸盐受热分解时会发生水解反应，生成碱式盐。因为 HNO_3 是易挥发性酸。



$$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O \xrightarrow{402.5K} Mg(OH)NO_3 + HNO_3 + 5H_2O$$
$$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O \xrightarrow{443K} Cu(OH)NO_3 + HNO_3 + 2H_2O$$

5. 硝酸根离子的鉴定

在试管中加入少许硝酸盐的稀溶液，再加入少许 Fe^{2+} 的酸溶液，然后沿试管壁加入浓 H_2SO_4，则在浓硫酸和试液的界面上可以形成一棕色环。此棕色环可证明 NO_3^- 的存在。



$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$
$$Fe^{2+} + NO + SO_4^{2-} \longrightarrow [Fe(NO)]SO_4\text{（棕色）}$$

§8.3 磷

8.3.1 磷的发现简史

关于磷元素的发现，还得从欧洲中世纪的炼金术说起。那时候，盛行着炼金术，据说只要找到一种聪明人的石头——哲人石，便可以点石成金，让普通的铅、铁变成贵重的黄金。炼金术家仿佛疯子一般，采用稀奇古怪的器皿和物质，在幽暗的小屋里，口中念着咒语，在炉火里炼、在大缸中搅，朝思暮想寻觅点石成金的哲人石。1669年，德国汉堡一位叫布朗特(Brand H.)的商人在强热蒸发人尿的过程中，虽没有制得黄金，却意外地得到一种像白蜡一样的物质，这种物质在黑暗的小屋里闪闪发光。这从未见过的白蜡模样的东西，虽不是布朗特梦寐以求的黄金，可那神奇的蓝绿色的火光却令他兴奋得手舞足蹈。他发现这种绿火不发热，不引燃其他物质，是一种冷光。于是，他就以"冷光"的意思命名这种新发现的物质为"磷"。磷的拉丁文名称 Phosphorum 即"冷光"之意，它的元素符号是P，英文名称是 Phosphorus。

磷广泛存在于动植物体中，因而它最初是从人和动物的尿以及骨骼中取得。这和古代人们从矿物中取得的那些金属元素有所不同，磷是第一个从有机体中取得的元素。它是在炼金术士们虚幻地追求长生不老和发大财的化学实验末期被发现的。同时，也是科学家为了观察和研究客观事物的性能而进行科学的化学实验初期所发现的一个元素。

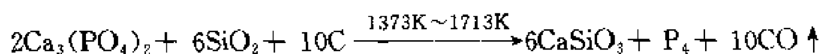
8.3.2 单质磷

磷在自然界中总是以磷酸盐的形式出现，它在地壳中的含量为0.118%。磷的矿物有磷酸钙 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 和磷灰石 $Ca_5F(PO_4)_3$，这两种矿物是制造磷肥和一切磷化合物的原料。

磷是生命元素，它存在于细胞、蛋白质、骨骼和牙齿中。磷是细胞核的重要成分，磷酸和糖结合而成的核苷酸，是遗传基因的物质基础，直接关系到变化万千的生物世界。磷在脑细胞里含量丰富，脑磷脂供给大脑活动所需的巨大能量，因此，科学家说磷是思维元素。磷在生命起源、进化以及生物生存、繁殖中，都起着重要作用。

1. 单质磷的制备

将磷酸钙、石英砂(SiO_2)和炭粉的混合物放在电弧炉中熔烧还原：



$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{1373K \sim 1713K} 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO\uparrow$$

把生成的磷蒸气 P_4 通过水面下冷却，就得到凝固的白色固体——白磷。

该反应的本质是碳把高氧化态的磷还原成单质磷。单纯的碳还原磷酸钙的反应需要很高的温度，加入石英砂后可大大降低反应温度。

2. 磷的同素异形体

磷有多种同素异形体，常见的有白磷、红磷和黑磷。

纯白磷是无色透明的晶体，遇光逐渐变为黄色，所以又叫黄磷。黄磷有剧毒，误食0.1g就能致死。白磷晶体是由 P_4 分子组成的分子晶体，P_4 分子是四面体构型。分子中P—P键长是221pm，键角∠PPP是60°。在 P_4 分子中，每个P原子用它的3个 p 轨道与另外三个P原子的 p 轨道间形成三个 σ 键时，这种纯 p 轨道间的键角应为90°，实际却是60°，所以 P_4 分子具有张力。这种张力的存在使每一个P—P键的键能减弱，易于断裂，因此使得白磷在常温下有很高

的化学活性。

白磷隔绝空气在673K加热数小时就可以转化为红磷。红磷是紫磷的无定形体，是一种暗红色的粉末，不溶于水、碱和 CS_2 中，没有毒性。

黑磷是磷的一种最稳定的变体，将白磷在高压(1 215.9MPa)下或在常压用Hg作催化剂并以小量黑磷做"晶种"，在493～643K温度加热8天才可得到黑磷。黑磷具有石墨状的片层结构并能导电，所以黑磷有"金属磷"之称。

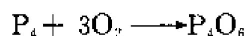
3. 单质磷的性质

下面介绍单质磷的性质，主要介绍白磷的性质。

白磷不溶于水，易溶于二硫化碳 CS_2 中。它和空气接触时缓慢氧化，部分反应能量以光能的形式放出，这便是白磷在暗处发光的原因，称之为磷光现象。当白磷在空气中缓慢氧化直至表面上积聚的热量使温度达到313K时，便达到了白磷的燃点，发生自燃。因此，白磷一般要贮存在水中以隔绝空气。白磷是剧毒物质。

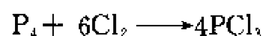
白磷的主要反应有：

①白磷在空气中自燃生成氧化物：

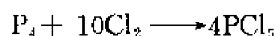


$$P_4 + 3O_2 \longrightarrow P_4O_6$$

②白磷猛烈地与卤素单质反应，在氯气中也能自燃生成三氯化磷和五氯化磷：



$$P_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3$$



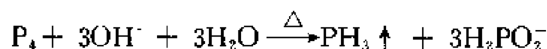
$$P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$$

③白磷能被硝酸氧化成磷酸：



$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

④白磷溶解在热的浓碱中，歧化生成磷化氢和次磷酸盐：

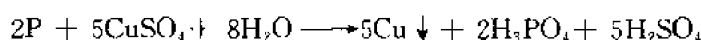


$$P_4 + 3OH^- + 3H_2O \xrightarrow{\triangle} PH_3\uparrow + 3H_2PO_2^-$$

⑤白磷还可以把金、银、铜和铅从它们的盐中取代出来，例如白磷与热的铜盐反应生成磷化亚铜，在冷溶液中则析出铜：



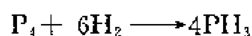
$$11P + 15CuSO_4 + 24H_2O \xrightarrow{\triangle} 5Cu_3P + 6H_3PO_4 + 15H_2SO_4$$



$$2P + 5CuSO_4 + 8H_2O \longrightarrow 5Cu\downarrow + 2H_3PO_4 + 5H_2SO_4$$

硫酸铜是白磷中毒的解毒剂，如不慎将白磷沾到皮肤上，可用 $CuSO_4$ 溶液冲洗，用磷的还原性来解毒。

⑥白磷可以被氢气还原生成磷化氢：



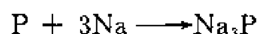
$$P_4 + 6H_2 \longrightarrow 4PH_3$$

8.3.3 磷的成键特征

磷原子的价电子层结构是 $3s^23p^33d^0$，有空的 $3d$ 轨道，因此磷原子在形成化合物或单质时可以形成离子键、共价键和配位键。

1. 形成离子键

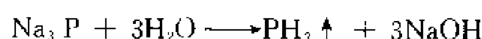
P原子从电负性低的原子获得三个电子，形成 P^{3-} 离子型化合物。例如：



$$P + 3Na \longrightarrow Na_3P$$

由于 P^{3-} 离子半径大，电荷高，易变形，易水解，因而水解溶液显碱性。

在水溶液中不存在P^{3-}离子：



$$Na_3P + 3H_2O \longrightarrow PH_3\uparrow + 3NaOH$$

2. 形成共价键

①P原子采取sp^3杂化态，形成3个σ键，1对孤电子对。P的氧化态为－3或＋3，分子构型为三角锥形，例如PH_3、PCl_3。

②P原子采取sp^3杂化态，形成4个σ键，没有孤电子对。P的氧化态为－3，分子构型为正四面体，例如PH_4^+，相当于PH_3结合了一个质子H^+。

③P原子采取sp^3杂化态，形成4个σ键，1个π键，没有孤电子对，P的氧化数为＋5，分子构型为四面体，例如H_3PO_4、$POCl_3$。

在H_3PO_4分子中，3个O原子各与P的3个sp^3杂化轨道形成3个σ键，另1个O原子提供一个空的$2p$轨道接受P上的一对孤电子对，形成σ配位键。同时该O原子提供自己的两对孤电子对反馈给P的空d轨道上去，形成反馈键，这种反馈键叫$d-p\pi$键。由1个σ键和2个$d-p\pi$键组成的P $\rightleftarrows$ O多重键，按键能的大小仍近似于双键。

④ 当P原子同电负性较高的元素(F、O、Cl)相化合时，P原子还可以拆开成对的$3s$电子，把多出的1个电子激发到$3d$能级上去。P原子采取sp^3d杂化态，形成5个σ键，P的氧化数表现为＋5，分子构型为三角双锥形，例如PCl_5。

3. 形成配位键

①P(Ⅲ)原子上有一对孤电子对，可以成为电子对给予体向金属离子配位，例如膦PH_3和它的取代衍生物PR_3是非常强的配位体，能形成很多膦类配位的配合物。其配位能力比NH_3或胺NR_3强得多，因为PR_3除了提供配位的电子对外，配合物的中心离子还可以向P原子的空d轨道反馈电子，以加强配离子的稳定性。例如$CuCl\cdot 2PH_3$、$Ni(PCl_3)_4$、$PtCl_2\cdot 2PR_3$等。

②P(Ⅴ)原子有可以利用的空d轨道，它可以作为配合物的中心原子，接受外来的配位电子对，这时P原子采取sp^3d^2杂化态，配位数为6，例如PCl_6^-。

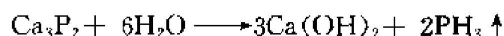
8.3.4 磷化氢

磷化氢PH_3是一种无色剧毒的气体，有类似大蒜的臭味。磷化氢亦称为膦。

1. 磷化氢的制备

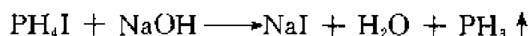
有多种反应可以制备磷化氢，有些类似于制备NH_3的反应。

①磷化钙水解生成磷化氢(类似于Mg_3N_2的水解)：



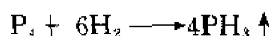
$$Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$$

②碘化鏻与碱反应(类似于氯化铵和碱的合成氨反应)：



$$PH_4I + NaOH \longrightarrow NaI + H_2O + PH_3\uparrow$$

③单质磷和氢气的气相反应(类似于N_2和H_2的合成氨反应)：



$$P_4 + 6H_2 \longrightarrow 4PH_3\uparrow$$

④白磷与热的碱溶液作用：



$$P_4 + 3OH^- + 3H_2O \longrightarrow 3H_2PO_2^- + PH_3\uparrow$$

2. 磷化氢的结构

和NH_3类似，PH_3和它的取代衍生物PR_3具有三角锥形的结构。P—H键长142pm，键角

∠HPH 为 93°，PH_3 分子的极性（$\mu = 1.8\times10^{-30}$C·m）比 NH_3（$\mu = 4.9\times10^{-30}$C·m）分子弱得多。

PH_4^+ 离子结构与 NH_4^+ 离子类似，为正四面体结构，P—H 键长 142pm，键角∠HPH 为 109°28′。

3. 磷化氢的性质

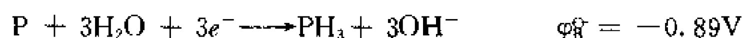
PH_3 在 183.28K 凝为液体，139.25K 凝结为固体，临界温度为 324K，临界压力为 6.48×10^6Pa。

PH_3 在水中的溶解度比 NH_3 小得多，在 290K 时，每 100dm^3 水能溶解 26dm^3 的 PH_3。PH_3 水溶液的碱性也比氨水弱。生成的水合物 $PH_3\cdot H_2O$，相当于 $NH_3\cdot H_2O$ 的类似物。由于鏻盐极易水解，水溶液中并不能生成 PH_4^+ 离子，而生成 PH_3 从溶液中逸出。

①PH_3 中 P 的氧化数为 −3，从它的标准电极电势看，PH_3 是个强还原剂。



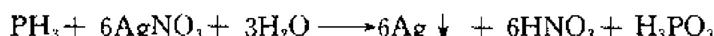
$$P + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow PH_3 \qquad \varphi_A^\ominus = -0.063V$$



$$P + 3H_2O + 3e^- \longrightarrow PH_3 + 3OH^- \qquad \varphi_B^\ominus = -0.89V$$

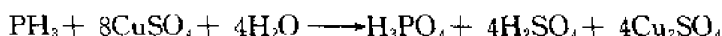
因此，PH_3 能从 Cu^{2+}、Ag^+、Au^{3+}、Hg^{2+} 等盐溶液中还原出金属。

将 PH_3 通入 $AgNO_3$ 溶液中，Ag 即析出：



$$PH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O \longrightarrow 6Ag\downarrow + 6HNO_3 + H_3PO_3$$

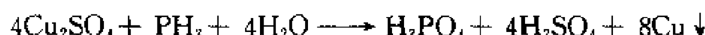
将 PH_3 通入 $CuSO_4$ 溶液中，即有磷化亚铜 Cu_3P 和 Cu 沉淀析出：



$$PH_3 + 8CuSO_4 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 4H_2SO_4 + 4Cu_2SO_4$$

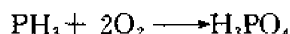


$$3Cu_2SO_4 + 2PH_3 \longrightarrow 3H_2SO_4 + 2Cu_3P\downarrow \text{（磷化亚铜）}$$



$$4Cu_2SO_4 + PH_3 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 4H_2SO_4 + 8Cu\downarrow$$

另外，PH_3 在空气中的着火点是 423K，它在空气中燃烧生成磷酸，也表现出强还原性：



$$PH_3 + 2O_2 \longrightarrow H_3PO_4$$

②与 NH_3 相似的是，PH_3 和它的取代衍生物 PR_3 能与过渡元素形成多种配位化合物，其配位能力比 NH_3 或胺强得多。因为 PR_3 除了提供配位电子对外，配合物中心离子还可以向磷原子的空 *d* 轨道反馈电子，加强了配离子的稳定性。例如：$CuCl\cdot PH_3$、$PtCl_2\cdot 2P(CH_3)_3$ 等。

③PH_3 在空气中能自燃，因为在这个气体中常含有更活泼易自燃的联膦 P_2H_4，联膦是联氨 N_2H_4 的类似物。

8.3.5 磷的氧化物

磷的氧化物有三氧化二磷和五氧化二磷。

1. 三氧化二磷

①三氧化二磷的制备

磷在常温下慢慢氧化，或在不充分的空气中燃烧，均可生成 P(Ⅲ)的氧化物 P_4O_6，常称做三氧化二磷。



$$P_4 + 3O_2 \longrightarrow P_4O_6$$

②三氧化二磷的结构

P_4O_6 的生成可以看成是 P_4 分子中的 P—P 键因受到 O_2 分子的进攻而断开，在每个 P 原子间嵌入一个 O 原子而形成稠环分子。形成 P_4O_6 分子后，4 个 P 原子的相对位置（正四面体的角顶）并不发生变化。

③三氧化二磷的性质

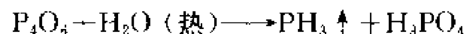
由于三氧化二磷的分子具有似球状的结构而容易滑动，所以三氧化二磷是有滑腻感的白色吸潮性蜡状固体，熔点 296.8K，沸点(在氮气氛中)446.8K。

三氧化二磷有很强的毒性，溶于冷水中缓慢地生成亚磷酸(它是亚磷酸酐)：



$$P_4O_6 + 6H_2O\ (冷) \longrightarrow 4H_3PO_3$$

三氧化二磷在热水中歧化生成磷酸并放出磷化氢：



$$P_4O_6 + H_2O\ (热) \longrightarrow PH_3\uparrow + H_3PO_4$$

三氧化二磷易溶于有机溶剂中。

2. 五氧化二磷

①五氧化二磷的制备

磷在充分的氧气中燃烧，可以生成 P_4O_{10}，这个化合物常简称为五氧化二磷。其中 P 的氧化数为 +5。



$$P_4 + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

②五氧化二磷的结构

在 P_4O_6 的球状分子中，每个 P 原子上还有一对孤电子对，会受到 O_2 分子的进攻，生成四个 P=O 双键，从而形成 P_4O_{10} 分子。

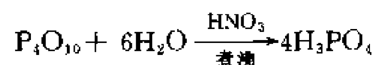
③五氧化二磷的性质

五氧化二磷是白色粉末状固体，熔点 693K，573K 时升华。它有很强的吸水性，在空气中很快就潮解，因此它是一种最强的干燥剂(表 8.4)。

表 8.4 几种常见干燥剂的干燥效果

干燥剂	$CuSO_4$	$ZnCl_2$	$CaCl_2$	NaOH	H_2SO_4	KOH	P_4O_{10}
298K 时 水蒸气含量($g \cdot m^{-3}$)	1.4	0.8	0.34	0.16	0.003	0.002	0.00001

五氧化二磷与水作用激烈，放出大量热，生成 P(V)的各种含氧酸，并不能立即转变成磷酸，只有在 HNO_3 存在下煮沸才能转变成磷酸：



$$P_4O_{10} + 6H_2O \xrightarrow[煮沸]{HNO_3} 4H_3PO_4$$

五氧化二磷是磷酸的酸酐。

8.3.6 磷的含氧酸及其盐

磷可以生成多种氧化数的含氧酸和含氧酸盐，其中以 P(V)的含氧酸和含氧酸盐最为重要。

1. 磷的含氧酸分类

按氧化数分类，磷可以生成以下四类含氧酸(见表 8.5)，其中 P 原子都是采取 sp^3 杂化态。

表 8.5 磷的含氧酸分类

氧化数	分子式	名称
+5	H_3PO_4	正磷酸
	$H_4P_2O_7$	焦磷酸
	$H_5P_3O_{10}$	三磷酸
	$(HPO_3)_n$	偏磷酸
+4	$H_4P_2O_6$	连二磷酸
+3	H_3PO_3	正亚磷酸
	$H_4P_2O_5$	焦亚磷酸
	HPO_2	偏亚磷酸
+1	H_3PO_2	次磷酸

正磷酸、正亚磷酸和次磷酸的区别如表 8.6 所示。

表 8.6 正磷酸、正亚磷酸和次磷酸的区别

氧化数	分子式	名称
+5	H_3PO_4	正磷酸
+3	H_3PO_3	正亚磷酸
+1	H_3PO_2	次磷酸

它们的氧化数依次相差 2，O 原子数依次相差 1，它们的 P 原子都是 sp^3 杂化态。它们的结构式如图 8.6 所示。

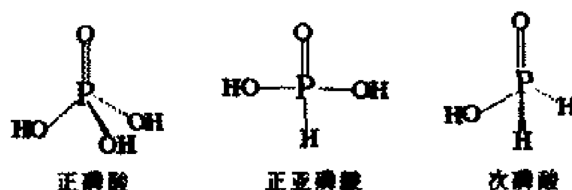


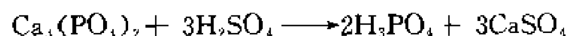
图 8.6 正磷酸、正亚磷酸和次磷酸的结构式

从结构式看，磷酸是个三元酸，它有三个 OH 基。正亚磷酸是二元酸，它有两个 OH 基，有一个 H 原子是不能取代的共价原子。次磷酸是一元酸，它有两个 H 原子是不能取代的共价原子，它只有一个 OH 基。

2. 正磷酸

①磷酸的制备方法

工业上生产磷酸是用 76%左右的硫酸分解磷酸钙矿来制备：



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

②磷酸的分子结构

H_3PO_4 是由一个单一的磷氧四面体构成的。磷氧四面体是所有 P(Ⅴ)含氧酸及其盐的基本结构单元。

详情请参阅磷的成键特征——形成共价键。

③磷酸的性质

市售磷酸是含 H_3PO_4 82%的粘稠状的浓溶液，磷酸溶液粘度较大是由于溶液中存在着氢键所致。磷酸的熔点是315.3K，由于加热 H_3PO_4 会逐渐脱水，因此 H_3PO_4 没有沸点，能与水以任何比例混溶。它的基本性质是：

(a) H_3PO_4 是个三元酸，由它逐级电离常数看，它是一个中强酸：

$$K_1^\ominus = 7.6\times10^{-3}$$
$$K_2^\ominus = 6.3\times10^{-8}$$
$$K_3^\ominus = 4.4\times10^{-13}$$

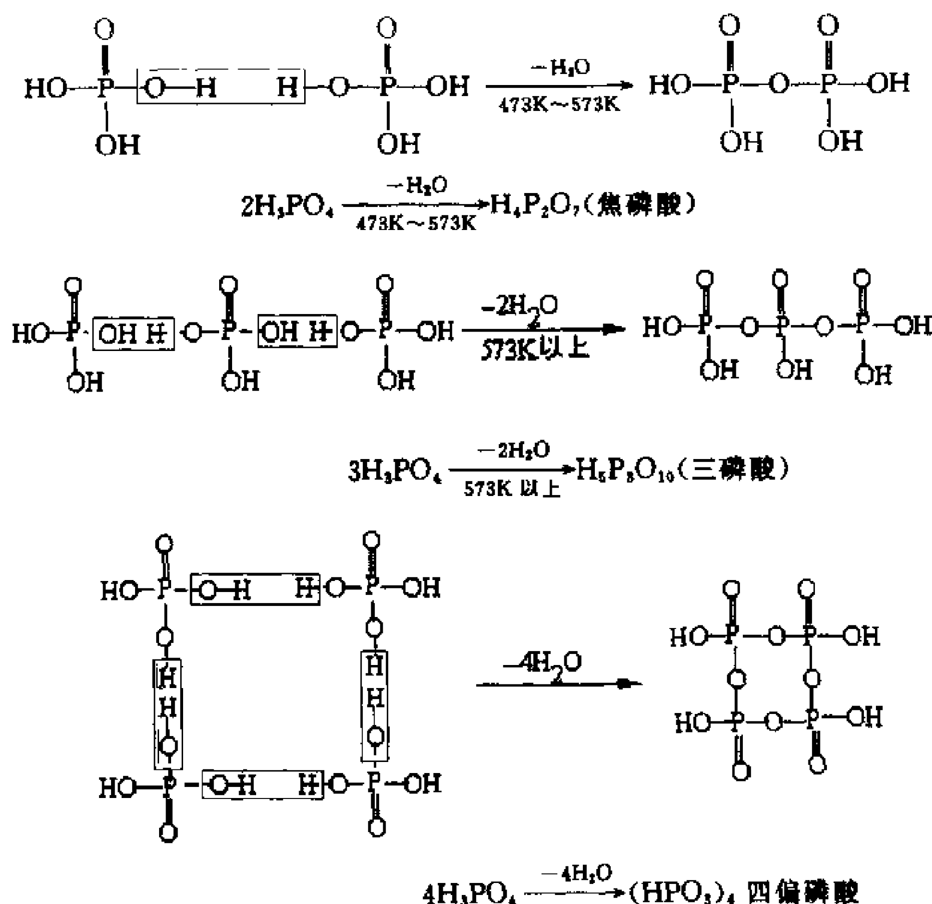
(b)从 H_3PO_4 的标准电极电势看，不论在酸性溶液还是碱性溶液中，H_3PO_4 几乎没有氧化性：





(c)磷酸根离子具有很强的配合能力，能与许多金属离子生成可溶性的配合物。如 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 可以生成无色的可溶性的配合物 $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ 和 $[Fe(HPO_4)_2]^-$，利用这一性质，分析化学上常用 PO_4^{3-} 掩蔽 Fe^{3+} 离子。

(d)磷酸受强热时脱水，依次生成焦磷酸、三磷酸和多聚偏磷酸。三磷酸是链状结构，多聚偏磷酸是环状结构。



3. 正磷酸盐

由于P(Ⅴ)酸的种类很多，所以磷酸盐也多种多样。关于正磷酸盐，我们介绍它的溶解性、水解性和热稳定性。

①溶解性

磷酸的钠、钾、铵盐及磷酸的二氢盐都易溶于水，而磷酸的一氢盐和正盐，除钠、钾、铵盐以外，一般都难溶于水。但它们之间在一定条件下是可以相互转化的。例如 $Ca_3(PO_4)_2$、$CaHPO_4$ 沉淀和 $Ca(H_2PO_4)_2$ 溶液之间的相互转化条件如下：



$$\underset{\text{沉淀}}{Ca_3(PO_4)_2} \underset{\text{加}OH^-}{\overset{\text{加}H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{沉淀}}{CaHPO_4} \underset{\text{加}OH^-}{\overset{\text{加}H^+}{\rightleftharpoons}} Ca(H_2PO_4)_2$$

溶解度 $Ca(H_2PO_4)_2 > CaHPO_4 > Ca_3(PO_4)_2$

②水解性

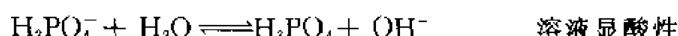
由于 H_3PO_4 是中强酸，所以它的碱金属盐都易于水解：



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad \text{溶液显强碱性}$$

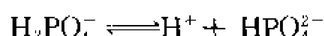


$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad \text{溶液显碱性}$$



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad \text{溶液显酸性}$$

$H_2PO_4^-$ 水解后溶液显弱酸性，因为它除了按上式水解以外，还会发生电离作用：



$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

而且它的电离程度($K_2^\ominus = 6.3\times10^{-8}$)比水解程度($K_h^\ominus \approx 10^{-11}$)大，所以显酸性反应。

如果向 PO_4^{3-}、HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4 盐的溶液中分别滴加 $AgNO_3$ 溶液，它们都会产生沉淀吗？产生沉淀后溶液的 pH 值又有什么变化？



$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3PO_4\downarrow(\text{黄色}) \qquad \text{中性}$$



$$2HPO_4^{2-} + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3PO_4\downarrow + H_2PO_4^- \qquad \text{弱酸性}$$



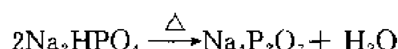
$$3H_2PO_4^- + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 2H_3PO_4 \qquad \text{酸性}$$

Ag_3PO_4 沉淀适于在中性或弱碱性的条件下沉淀，沉淀颗粒大，沉淀得完全。Ag_3PO_4 沉淀不适于在酸性条件下沉淀，故 $H_2PO_4^-$ 溶液中的 Ag_3PO_4 沉淀得不完全，且沉淀颗粒小。

③热稳定性

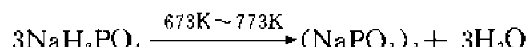
磷酸正盐比较稳定，一般讲不易分解。但磷酸一氢盐或二氢盐受热却容易脱水分解。

磷酸一氢盐受热脱水分解成焦磷酸盐，例如：



$$2Na_2HPO_4 \xrightarrow{\triangle} Na_4P_2O_7 + H_2O$$

磷酸二氢盐受热脱水分解成三聚的偏磷酸盐，例如：



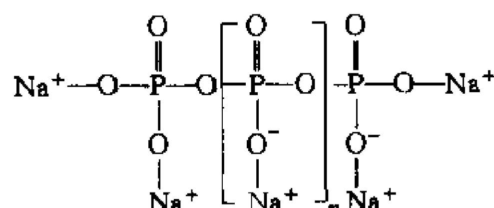
$$3NaH_2PO_4 \xrightarrow{673K\sim773K} (NaPO_3)_3 + 3H_2O$$

把磷酸二氢钠加热到 973K，然后快速冷却，可以得到直链多磷酸盐玻璃体，即所谓的格氏盐(Graham)：



$$xNaH_2PO_4 \xrightarrow{973K} (NaPO_3)_x + xH_2O$$

格氏盐是一种最常见的磷酸盐玻璃体，它没有固定的熔点，易溶于水，水溶液有很大的粘度，pH 在 5.5～6.4 之间。它是一个长链聚合物。这个化合物的链长约达 20～100 个 PO_3^- 单位。



4. 复杂磷酸盐

磷酸盐可以分为简单磷酸盐和复杂磷酸盐。简单磷酸盐是指正磷酸的 M_3PO_4、M_2HPO_4和MH_2PO_4(M 为一价金属离子)。复杂磷酸盐是指多磷酸盐和偏磷酸盐玻璃体。构成复杂磷酸盐的基本结构单元仍然是磷氧四面体。

①多磷酸盐

多磷酸盐有直链状和环状两种。

直链多磷酸盐的酸根离子是由两个或两个以上的磷氧四面体通过共用角顶氧原子联结成直链状结构,如图 8.7(焦磷酸盐)和图 8.8(三磷酸盐)所示。

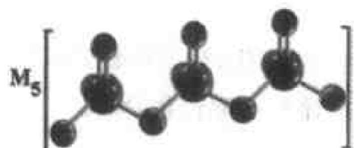


图 8.7 焦磷酸盐

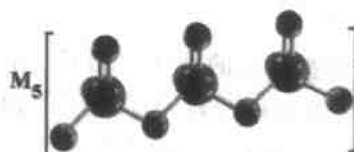


图 8.8 三磷酸盐

这类磷酸盐的通式是 $M_{n+2}P_nO_{3n+2}$,式中 M 是+1 价的金属离子,n 是多磷酸盐中的磷原子数。

环状多磷酸盐的酸根离子是由三个或多于三个的磷氧四面体通过共用氧原子面联结成的环状结构,图 8.9 所示为六元环的三聚偏磷酸盐,图 8.10 所示为八元环的四聚偏磷酸盐。

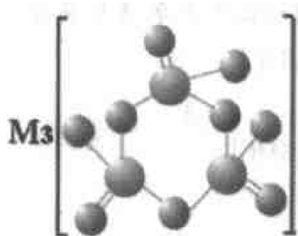


图 8.9 三聚偏磷酸盐

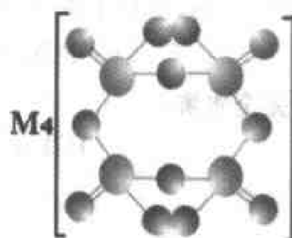


图 8.10 四聚偏磷酸盐

这类磷酸盐的通式是 $(MPO_3)_n$。

②偏磷酸盐玻璃体

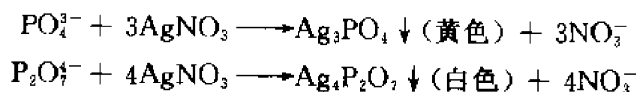
所谓玻璃体,是指这类磷酸盐不具有晶状结构。它和具有层状结构的简单磷酸盐是完全不同的,它们是简单磷酸盐高温缩合的产物。最为人熟知的是格氏盐。

这类多磷酸盐的突出用途是作为锅炉用水的软化剂。多磷酸根离子是硬水中 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+} 等离子的络合剂,它们能与这类离子生成可溶性的稳定的配合物(胶体的多阴离子)。另一方面,由于多磷酸根离子的存在,阻止了锅炉水垢磷酸钙和碳酸镁结晶的生长,防止水垢的沉积。另外,多聚偏磷酸盐玻璃体还可用做钻井泥浆和油漆颜料的分散剂。

5. 正磷酸、焦磷酸和偏磷酸的鉴别

正磷酸根 PO_4^{3-}、焦磷酸根 $P_2O_7^{4-}$ 和偏磷酸根 PO_3^- 离子可以用 $AgNO_3$ 加以区别和鉴定。

正磷酸与 $AgNO_3$ 作用产生黄色沉淀,焦磷酸和偏磷酸分别与 $AgNO_3$ 反应均产生白色沉淀:



$$PO_4^{3-} + 3AgNO_3 \longrightarrow Ag_3PO_4 \downarrow (\text{黄色}) + 3NO_3^-$$
$$P_2O_7^{4-} + 4AgNO_3 \longrightarrow Ag_4P_2O_7 \downarrow (\text{白色}) + 4NO_3^-$$



$$PO_3^- + AgNO_3 \longrightarrow AgPO_3\downarrow(白色) + NO_3^-$$

只有偏磷酸能使蛋白水溶液凝聚产生白色沉淀：



$$PO_4^{3-} + H^+ + 蛋白质水溶液 \rightarrow 清液$$



$$P_2O_7^{4-} + H^+ + 蛋白质水溶液 \rightarrow 清液$$



$$PO_3^- + H^+ + 蛋白质水溶液 \rightarrow 凝聚，白色沉淀$$

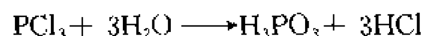
8.3.7 卤化磷

白磷和红磷都能与卤素单质反应生成卤化磷。我们主要介绍三氯化磷和五氯化磷。

1. 三氯化磷

PCl_3 是无色挥发性的液体，在 PCl_3 分子中，P 原子采取 sp^3 杂化，分子形状为三角锥形，在 P 原子上还有一对孤电子对，所以 PCl_3 可以向金属离子配位而形成配位化合物。

PCl_3 易水解生成亚磷酸和氯化氢：

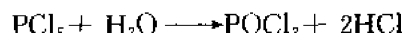


$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

2. 五氯化磷

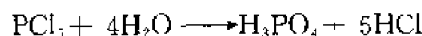
PCl_5 是白色晶状固体。在气态和液态时，PCl_5 的分子结构是三角双锥形，P 原子位于锥体的中央，采取 sp^3d 杂化轨道成键。在固体时 PCl_5 不再保持三角双锥形结构而成为离子化合物，在 PCl_5 晶体中含有正四面体的 $[PCl_4]^+$ 和正八面体的 $[PCl_6]^-$ 离子。

PCl_5 与 PCl_3 相同，也易于水解，水量不足时，部分水解生成三氯氧磷和氯化氢：



$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2HCl$$

在过量水中则完全水解：



$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

§8.4 砷

8.4.1 砷的发现简史

砷在地壳中的含量不大，在自然界中主要以硫化物和氧化物的形式存在。主要矿物有雄黄 As_2S_2、雌黄 As_2S_3、砒石（亦称砒黄）As_2O_3、毒砂（即砷黄铁矿）FeAsS。把含砷的矿物投进水中，会出现白色的烟。三氧化二砷 As_2O_3 即砒霜带有大蒜的气味，人们接触到它就会受到伤害。砷的硫化物矿自古以来就被用作颜料和医药，如古代罗马人称砷的硫化物矿为“金黄色的颜料”，我国的炼丹家则把雄黄、雌黄、砒黄和硫黄称为四黄，视为炼丹的必备药剂。

西方化学家一般认为，砷是由德国罗马修道会学者和炼金家马格纳斯(Magnus A.，1193～1280)在 1250 年从含砷矿物中首先制得的。因为他确实在那时用两份肥皂与一份雄黄共炼而制得了单质砷。其实，早在公元四世纪前半叶，我国晋朝大炼丹家葛洪(283～363)已在他的名著《抱朴子・仙药篇》中记载了可以制取单质砷的方法。不过由于原文属提要性质，叙述过于简单，长期以来没有人对它作过解释，因而在化学史上被忽略了。但葛洪所记载的方法中有可炼单质砷，这一点是确凿无疑的。这是世界上关于炼制单质砷最早的可靠记载，比马格纳斯的工作早九百年以上。

砷的拉丁名称 Arsenium 来自希腊文 arsen，arsen 在希腊文中是“强烈”的意思，说明当时

希腊人已知砷化合物的强烈毒性。砷的英文名称为Arsenic，元素符号为As。

8.4.2 单质砷

砷在地壳中的含量是5×10^{-6}，它是亲硫元素，在自然界中主要以硫化物矿形式存在，例如雌黄As_2S_3、雄黄As_2S_2、砷硫铁矿FeAsS、砷硫铜矿Cu_3AsS_4等。

1. 单质砷的物理性质

砷是一个类金属的非金属元素，具有金属光泽。它有三种同素异形体：黄砷、黑砷和灰砷。黄砷由砷蒸气骤冷而得，不稳定，密度为$2.026g\cdot cm^{-3}$。黑砷由加热砷化氢而制得，密度为$4.7g\cdot cm^{-3}$。灰砷能稳定存在，有金属性，密度为$5.727g\cdot cm^{-3}$。三种同素异形体的物理性质有所差别，但化学性质却完全相同。

单质砷的熔点为1 090K(2.8MPa下)，889K时升华。密度$5.78g\cdot cm^{-3}$，砷蒸气的分子式是As_4，为正四面体结构。

2. 单质砷的化学性质

①砷能生成氧化数为-3、+3和+5的化合物。-3和+3的化合物具有还原性，+5的化合物有氧化性。

②常温下砷不与水和空气作用，也不与稀酸作用，但与热的浓硫酸、硝酸和王水反应：



$$2As + 3H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} As_2O_3 + 3SO_2\uparrow + 3H_2O$$



$$As + 5HNO_3 \xrightarrow{\triangle} H_3AsO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$

③砷为两性元素，能与碱作用生成亚砷酸盐：



$$2As + 6NaOH \xrightarrow{熔融} 2Na_3AsO_3 + 3H_2\uparrow$$

④高温时砷能与O_2、S、X_2等许多非金属直接作用，生成As_2O_3、As_2S_3、AsX_3或AsF_5等。

⑤砷能与绝大多数金属生成合金和化合物，如与碱金属生成M_3As（M=Li、Na、K、Rb、Cs）型化合物，与镓生成半导体材料——砷化镓GaAs。

3. 砷的制备方法

①将砷的硫化物矿先煅烧成氧化物，然后用碳还原：

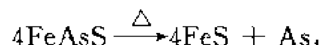


$$As_4S_6 + 9O_2 \xrightarrow{煅烧} As_4O_6 + 6SO_2\uparrow$$



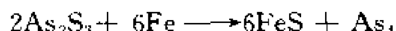
$$As_4O_6 + 6C \xrightarrow{\triangle} As_4 + 6CO\uparrow$$

②由砷硫铁矿FeAsS直接煅烧：



$$4FeAsS \xrightarrow{\triangle} 4FeS + As_4$$

③以铁粉为还原剂，还原硫化砷成单质砷：



$$2As_2S_3 + 6Fe \longrightarrow 6FeS + As_4$$

4. 砷的毒性与应用

砷的化合物都有毒。砷化合物的保管和使用必须严格遵守规章制度。砷中毒有两种途径：一是吞食中毒，误食砒霜后，食道、咽喉均有灼烧感，腹痛呕泻。砷中毒的另一种途径是呼吸道中毒，患者头痛，丧失意识。万一发生急性砷中毒，必须立即用药物解毒。把氧化镁和硫酸铁溶液混合在一起，临时配制，强烈摇动，生成新鲜的氢氧化铁胶状悬浮液，让中毒者服用即可解

毒。

砷的化合物虽有毒，但人们可以利用它的毒性来为人类服务。例如：将食饵浸拌砒霜可毒杀田鼠。用砒霜浸种、拌种，可防治害虫地老虎等。多种砷的化合物可用来做农药，防治果树、烟草和棉花的病害虫。

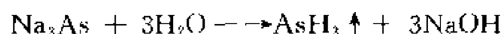
许多砷的化合物适量使用，可以用来治病。例如许多消肿、解毒的中药里都含有雄黄。中药回疗丹里含有 As_2O_3，可用来消肿、止痛、解毒、拔脓。亚砷酸钾还可用于慢性骨髓性白血病的治疗。有机砷的化合物还可用来杀灭锥虫等等。

8.4.3 砷化氢

与 NH_3、PH_3 类似，砷能生成氢化物 AsH_3。砷化氢或称为胂，是一种无色、具有大蒜味的剧毒气体。其熔点（156.1K）、沸点（210.5K）都很低，是共价型分子。

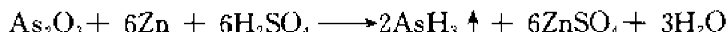
1. AsH_3 的制备方法

①金属砷化物水解：



$$Na_3As + 3H_2O \longrightarrow AsH_3\uparrow + 3NaOH$$

②用活泼金属在酸性溶液中还原三氧化二砷：



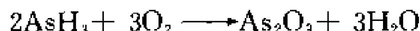
$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 \longrightarrow 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

如果用硼氢化钾 KBH_4 还原亚砷酸钠 Na_3AsO_3，则可得到较纯的胂。

2. AsH_3 的基本性质

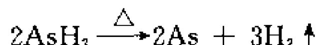
AsH_3 分子呈棱锥型结构，微溶于水，不稳定，是强还原剂，表现在以下几个方面：

①室温下胂在空气中自燃：



$$2AsH_3 + 3O_2 \longrightarrow As_2O_3 + 3H_2O$$

②缺氧条件下受热分解为单质：



$$2AsH_3 \xrightarrow{\triangle} 2As + 3H_2\uparrow$$

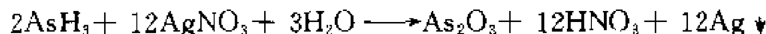
这就是医学上鉴定砷的"马氏试砷法"的根据。检验方法是用 Zn、盐酸和试样混在一起，将生成的气体导入热玻璃管。若试样中有砷的化合物存在，就会生成 AsH_3。因生成的 AsH_3 在加热部位分解产生 As，As 积集而成亮黑色的"砷镜"（能检出 0.007mg As）。"砷镜"如果能用次氯酸钠溶液洗涤而溶解，则证明是砷：



$$2As + 5NaClO + 3H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 5NaCl$$

砷镜溶于 NaClO，而锑镜则不溶。

③AsH_3 的标准电极电势 $\varphi^\ominus AsH_3/As = -0.60V$，是很强的还原剂。它能还原 $KMnO_4$、$K_2Cr_2O_7$，甚至能把 H_2SO_4 和 H_2SO_3 还原。它还能分解重金属盐使重金属沉积出来。例如：胂还原 $AgNO_3$ 的反应——"古氏试砷法"，其检验方法和马氏试砷法相似（检出 As_2O_3 量为 0.005mg）：



$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O \longrightarrow As_2O_3 + 12HNO_3 + 12Ag\downarrow$$

表 8.7 给出了氮族氢化物的性质比较。

表 8.7 氮族氢化物的性质比较

性质 \ 化合物	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
熔点(K)	195.3	140.5	156.1	185	
沸点(K)	239.6	185.6	210.5	254.6	298.8
熔化热($kJ \cdot mol^{-1}$)	23.64	16.02	18.16	21.25	--
气化热($kJ \cdot mol^{-1}$)	23.35	14.60	16.74	20.92	25.10
生成热($kJ \cdot mol^{-1}$)	−46.11	5.4	66.4	145.1	
密度(沸点时,液体)($g \cdot cm^{-3}$)	0.681	0.765	1.621	2.204	—
键长(pm)	102	142	152	171	-
键角	106.6°	93.08°	91.8°	91.3°	—
气体分子偶极矩($C \cdot m$)	4.8×10^{-30}	1.8×10^{-30}	0.5×10^{-30}	—	—
$\varphi^{\ominus}(MH_3/M)$(V)	+0.27	−0.063	−0.607	−0.510	
稳定性	→稳定性依次递减				

8.4.4 砷的氧化物及水合物

砷的氧化物主要有两种形式：

①氧化数为+3 的三氧化二砷 As_2O_3，即砒霜，是一种极毒的白色粉末状固体，致死量为 0.1g。它的水合物是亚砷酸 H_3AsO_3。

②氧化数为+5 的五氧化二砷 As_2O_5，它的水合物是砷酸 H_3AsO_4。

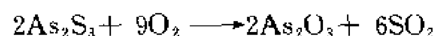
1. 三氧化二砷及亚砷酸

①三氧化二砷的制备与结构

砷单质或三硫化二砷在空气中燃烧生成氧化数为+3 的 As_2O_3：



$$4As + 3O_2 \longrightarrow 2As_2O_3$$



$$2As_2S_3 + 9O_2 \longrightarrow 2As_2O_3 + 6SO_2$$

除少量矿物外，As_2O_3 的主要来源是燃烧含砷硫化物过程中的烟道灰，用升华法把砒霜从烟道灰中提出，蒸气冷凝成透明的玻璃状固体，放置，逐渐变成不透明的瓷状物，最后变为八面体晶体。

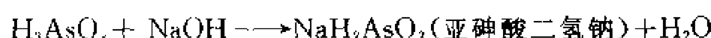
和磷的氧化物三氧化二磷一样，三氧化二砷是以 As_4 四面体为结构基础的 As_4O_6 形式存在的分子结晶，其结构和 P_4O_6 相似。

②As_2O_3 与 H_3AsO_3 的酸碱性

As_2O_3 为白色晶体，熔点 588K(单斜)，548K(立方)；沸点 738K；生成热为 914.62kJ/mol。它是以酸性为主的两性氧化物($K_a^{\ominus}=6.0\times10^{-10}$，$K_b^{\ominus}=10^{-14}$)。$As_2O_3$ 微溶于水(溶解度在 298K 时为 2.04g/100g 水)，它的水溶液即亚砷酸 H_3AsO_3，所以 As_2O_3 是亚砷酸的酸酐。

H_3AsO_3 还没有被从溶液中分离出来，但已制得许多亚砷酸盐。H_3AsO_3 也能溶于酸和碱

生成两类盐：



$$H_3AsO_3 + NaOH \longrightarrow NaH_2AsO_3\text{（亚砷酸二氢钠）} + H_2O$$



$$H_3AsO_3 + 3HCl \longrightarrow AsCl_3\text{（三价砷盐）} + 3H_2O$$

由于 As_2O_3 和 H_3AsO_3 具有比较明显的酸性，所以它们均易溶于碱。

③亚砷酸盐的强还原性

从标准电极电势看，亚砷酸盐在碱性介质中是一个较强的还原剂：

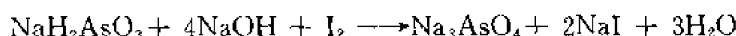


$$AsO_4^{3-} + 3H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + 4OH^- \qquad \varphi_B^\ominus = -0.68V$$



$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad \varphi_B^\ominus = +0.54V$$

它可以被碘定量地氧化成砷酸盐 Na_3AsO_4：



$$NaH_2AsO_3 + 4NaOH + I_2 \longrightarrow Na_3AsO_4 + 2NaI + 3H_2O$$

这是分析化学中的一个重要反应。

2. 五氧化二砷及砷酸

①As_2O_5、H_3AsO_4 的制备

(a)浓硝酸氧化单质砷或三氧化二砷，可以生成氧化数为+5 的砷酸：



$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3AsO_4 + 5NO\uparrow$$



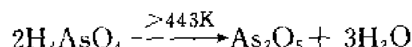
$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 4NO\uparrow$$

(b)用次氯酸钠氧化单质砷，也可制得砷酸：



$$2As + 5NaClO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 5NaCl$$

(c)将砷酸加热脱水就可以制备出相应的五氧化二砷：



$$2H_3AsO_4 \xrightarrow{>443K} As_2O_5 + 3H_2O$$

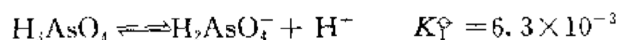
五氧化二砷易溶于水生成难溶于水的砷酸：



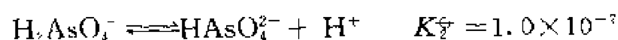
$$As_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4$$

②As_2O_5 与 H_3AsO_4 的酸碱性

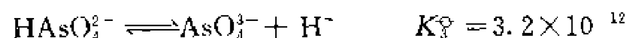
As_2O_5 是酸性氧化物，易溶于水，它是 H_3AsO_4 的酸酐。砷酸的强度和组成与磷酸相似，也是一种三元酸，它的三级电离常数分别是：



$$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H^+ \qquad K_1^\ominus = 6.3\times10^{-3}$$



$$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H^+ \qquad K_2^\ominus = 1.0\times10^{-7}$$



$$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H^+ \qquad K_3^\ominus = 3.2\times10^{-12}$$

③砷酸及其盐的氧化性

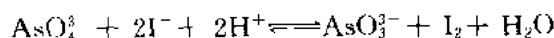
砷酸及其盐最突出的性质就是它们的氧化性。从标准电极电势看，砷酸及其盐在酸性溶液中是氧化剂，可以氧化 I^- 成为 I_2：



$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \qquad \varphi_A^\ominus = 0.56V$$



$$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^- \qquad \varphi_A^\ominus = 0.54V$$



$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

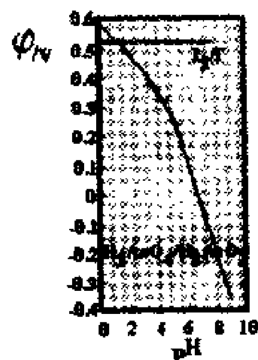


图 8.11 H_3AsO_4/H_3AsO_3 和 I_2/I^- 体系的电势-pH 图

如果我们把电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3 和 I_2/I^- 的电极电势值与 pH 的关系绘在同一电势-pH 图上，就可以清楚地看到，电对 H_3AsO_4/H_3AsO_3 的电极电势值随着溶液 pH 值变小而急剧增大，而且可以看出，只有在酸度很大时，H_3AsO_4 才能把 I^- 离子氧化成单质碘。酸度减少或者在碱性介质中，则碘单质可以氧化亚砷酸成为砷酸。介质酸

碱性的改变，可以引起反应方向的改变。

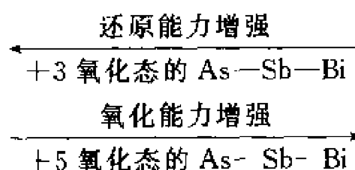
3. +3 与+5 氧化态化合物性质比较

详见表 8.8。

表 8.8 砷、锑、铋氧化物及其水合物的酸碱性

名称 化合物	砷	锑	铋
+3 氧化态化合物	As_2O_3 H_3AsO_3 酸性为主的两性	Sb_2O_3 $Sb(OH)_3$ 碱性为主的两性	Bi_2O_3 $Bi(OH)_3$ 弱碱性
+5 氧化态化合物	As_2O_5 H_3AsO_4 弱碱性	Sb_2O_5 $H[Sb(OH)_6]$ 两性偏酸性	Bi_2O_5 极不稳定 BiO_3^- 稳定
酸碱性的递变规律	①按 As、Sb、Bi 顺序，碱性递增，酸性递减 ②同一元素，+5 氧化态的酸性比+3 氧化态的强		

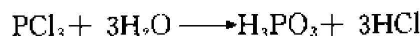
砷、锑、铋的+3 氧化态化合物具有还原性，+5 氧化态化合物具有氧化性，其变化规律如下：



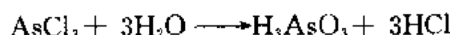
8.4.5 三卤化物的水解

砷、锑、铋的三价盐都能发生水解反应，但水解产物不同。

例如 $AsCl_3$ 的水解和 PCl_3 相似，不过水解能力稍弱一些，因此在浓盐酸中有 As^{3+} 离子存在(但是，即使在最浓的盐酸中也没有 P^{3+} 离子)：

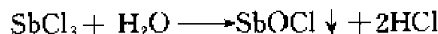


$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$



$$AsCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3AsO_3 + 3HCl$$

由于三价的 Sb 和 Bi 的碱性比 As 强(或者说 Sb、Bi 的金属性比 As 强)，所以它们的水解能力比三价的 As 差，$SbCl_3$ 和 $BiCl_3$ 水解不完全，生成难溶于水的氯化锑酰和氯化铋酰：



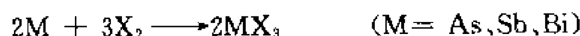
$$SbCl_3 + H_2O \longrightarrow SbOCl\downarrow + 2HCl$$



$$BiCl_3 + H_2O \longrightarrow BiOCl\downarrow + 2HCl$$

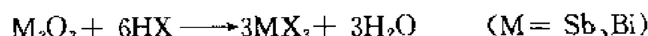
As、Sb、Bi 三卤化物的水解能力按 As、Sb、Bi 的顺序依次减弱，这与它们的+3 价离子半径依次增大，碱性依次增强是一致的。

三卤化物的制备可通过单质与卤素直接作用来制备：



$$2M + 3X_2 \longrightarrow 2MX_3 \qquad (M = As、Sb、Bi)$$

对于 Sb、Bi，还可以通过它们的三氧化物与 HX 作用来制备：



$$M_2O_3 + 6HX \longrightarrow 2MX_3 + 3H_2O \qquad (M = Sb、Bi)$$

生成 MX_3 的反应都是放热反应，所以 MX_3 一般都比较稳定。As、Sb、Bi 三卤化物的性质对比如表 8.9 所示。

表 8.9 砷、锑、铋三卤化物的某些性质

X	性质	AsX_3	SbX_3	BiX_3
F	颜色，形态	无色液体	无色固体	灰白色固体
	熔点(K)	267	565	998~1003
Cl	颜色，形态	无色液体	无色固体	白色固体
	熔点(K)	256.8	346	506.5
Br	颜色，形态	无色固体	无色固体	黄色固体
	熔点(K)	304	370	492
I	颜色，形态	红色固体	红色固体	固体
	熔点(K)	413	444	681

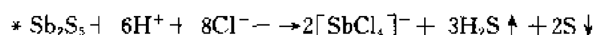
8.4.6 硫化物和硫代酸盐

砷、锑、铋都能生成有颜色的难溶硫化物，它们的某些性质对比如表 8.10 所示。

表 8.10 砷、锑、铋硫化物的某些性质

硫化物 / 性质	As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3	As_2S_5	Sb_2S_5
颜色	黄	橙红	棕黑	黄	橙黄
在浓 HCl 中	不溶	溶	溶	不溶	溶*
在 NaOH 中	溶	溶	不溶	溶	溶
在 Na_2S 或 $(NH_4)_2S$ 中	溶	溶	不溶	易溶	易溶
溶度积 *Ksp*	2.1×10^{-22}	2×10^{-93}	1×10^{-97}	—	—

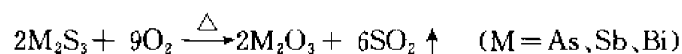
* $Sb_2S_5 + 6H^+ + 8Cl^- \longrightarrow 2[SbCl_4]^- + 3H_2S\uparrow + 2S\downarrow$



砷、锑、铋硫化物的基本性质表现在以下五个方面：

1. 与氧作用

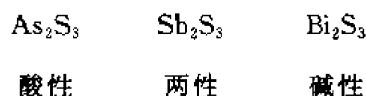
As、Sb、Bi 的硫化物在结构上类似于它们的氧化物，在加热条件下，能与氧作用生成相应的氧化物并放出二氧化硫：



$$2M_2S_3 + 9O_2 \xrightarrow{\triangle} 2M_2O_3 + 6SO_2\uparrow \quad (M = As、Sb、Bi)$$

2. 三硫化物的酸碱性

三硫化物的酸碱性与它们相应的氧化物相似，即：



As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3
酸性	两性	碱性

因此 As_2S_3 不溶于浓盐酸，只溶于碱：



$$As_2S_3 + 6NaOH \longrightarrow Na_3AsO_3(亚砷酸钠) + Na_3AsS_3(硫代亚砷酸钠) + 3H_2O$$

Sb_2S_3 既溶于浓盐酸又溶于碱：

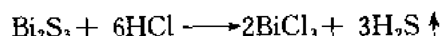


$$Sb_2S_3 + 12HCl \longrightarrow 2H_3[SbCl_6](六氯合亚锑酸) + 3H_2S\uparrow$$



$$Sb_2S_3 + 6NaOH \longrightarrow Na_3SbO_3(亚锑酸钠) + Na_3SbS_3(硫代亚锑酸钠) + 3H_2O$$

Bi_2S_3 只溶于浓盐酸而不溶于碱：



$$Bi_2S_3 + 6HCl \longrightarrow 2BiCl_3 + 3H_2S\uparrow$$

在反应中生成的 Na_3AsS_3 称为硫代亚砷酸钠，Na_3SbS_3 称为硫代亚锑酸钠，它们可以看成是亚砷(或锑)酸盐中的氧被硫取代的产物。

3. 三硫化物的还原性

与三氧化物相似，As 和 Sb 的三硫化物都具有还原性，能与具有氧化性的多硫代物反应生成硫代砷(或锑)酸盐：



$$As_2S_3 + 3Na_2S_2 \longrightarrow 2Na_3AsS_4(硫代砷酸钠) + S$$

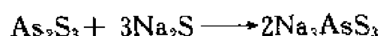


$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \longrightarrow 2(NH_4)_3SbS_4(硫代锑酸铵) + S$$

Bi_2S_3 的还原性极弱，不和多硫化物作用。

4. 与碱金属硫化物作用

酸性的 As_2S_3 和两性的 Sb_2S_3 可溶于碱金属的硫化物中生成硫代亚砷(或锑)酸盐：



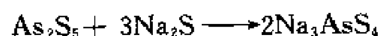
$$As_2S_3 + 3Na_2S \longrightarrow 2Na_3AsS_3$$



$$Sb_2S_3 + 3Na_2S \longrightarrow 2Na_3SbS_3$$

Bi_2S_3 因没有酸性，所以不溶于碱金属硫化物中。

与氧化物相似，As_2S_5 和 Sb_2S_5 的酸性比三硫化物强，因此它们比三硫化物更易溶于碱金属硫化物中：



$$As_2S_5 + 3Na_2S \longrightarrow 2Na_3AsS_4$$



$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow 2(NH_4)_3SbS_4$$

5. 硫代酸盐的稳定性

所有硫代酸盐和硫代亚酸盐都只能存在于中性或碱性介质中，遇酸生成不稳定的硫代酸，马上分解为相应的硫化物并放出硫化氢：



$$2Na_3AsS_3 + 6HCl \longrightarrow As_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$



$$2Na_3AsS_4 + 6HCl \longrightarrow As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$

用这种方法制得的五硫化物纯度较高。

§8.5 锑

8.5.1 锑的发现简史

锑早在古代就被人类所利用。在匈牙利曾发现青铜器时代的用具，铜合金用具中含锑量高达 4%～5%。此外，在一个属于埃及第五或第六王朝的铜制水罐上镀有锑，但由于古人分辨不清锑、锡和铅，故从未提到过锑这种金属。

锑主要以含硫的矿物辉锑矿 Sb_2S_3 的形式存在于自然界中。辉锑矿在空气中焙烧，可以得到白色的氧化锑，用碳还原氧化锑，很容易得到单质锑。但由于锑的熔点低，仅为 631℃，而且

锑为灰色的金属，与铅、锡相混，不易为古人所识别。我国是富产辉锑矿的国家。湖南省新化县是有名的富藏锑矿的地方，早在明代就开采过，只不过误认为是锡矿，称为锡矿山。

16世纪，德国冶金家阿格里科拉(Agricola G.，1494～1555)最早提出锑和铋是不同于其他金属的两种独立的金属。他还提出，把锑添加到铅和锡中铸成印刷用的活字合金，因为锑在凝固时收缩性比较小，使铸字比较清晰。锑的拉丁名称为Stibium，元素符号Sb即由此而来，它的英文名称为Antimony。

据说，在古代西方国家的一些僧侣中，曾经有许多人患有癫病，他们以服用一种含锑的矿物即辉锑矿来治疗。但事与愿违，服用这种矿物的僧侣不但没有恢复健康，反而病情恶化甚至死亡。这样锑的矿物就成了"反对僧侣"。因为在英文中"anti"是"反"的意思，"monk"是"修道士"或"僧侣"。的意思

8.5.2 单质锑

锑在地壳中的含量是$1\times10^{-4}\%$，它是亲硫元素，在自然界中主要以硫化物矿形式存在，例如辉锑矿Sb_2S_3、方锑矿Sb_2O_3。我国锑的蕴藏量占世界第一位。

1. 单质锑的物理性质

锑为脆的银白色金属，熔点903K，沸点1 908K，密度$6.68g\cdot cm^{-3}$，它有两种同素异形体。

锑、铋不同于一般金属，其固体的导电、导热等性质反而比相应元素液体的导电、导热等性质差。与其他金属不同的是，它们受热收缩，遇冷膨胀。

2. 单质锑的化学性质

①锑能生成氧化数为−3、+3和+5的化合物。−3和+3的化合物具有还原性，+5的化合物有氧化性。

②常温下锑不与水和空气作用，也不与稀酸作用，但与热的浓硫酸、浓盐酸、硝酸和王水作用：



$$2Sb + 6H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$



$$2Sb + 6HCl \longrightarrow 2SbCl_3 + 3H_2\uparrow$$



$$Sb + 5HNO_3 \xrightarrow{\triangle} HSbO_3\downarrow(Sb_2O_5\cdot H_2O) + 5NO_2\uparrow + 2H_2O$$

锑与浓硝酸起氧化作用，生成不溶性的白色锑酸或称为Sb_2O_5的水合物。

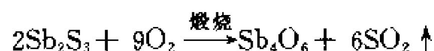
③锑为金属，不溶于碱。

④高温时锑能与O_2、S、X_2等许多非金属直接作用，生成Sb_2O_3、Sb_2S_3、SbX_3或SbX_5等。

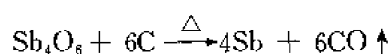
⑤锑能与大多数金属生成合金和化合物，如与碱金属生成M_3Sb (M=Li、Na、K、Rb、Cs)型化合物，与镓、铝生成半导体材料——锑化镓GaSb、锑化铝AlSb。

3. 单质锑的制备方法

①煅烧辉锑矿制得氧化物，然后用碳还原：

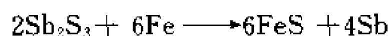


$$2Sb_2S_3 + 9O_2 \xrightarrow{煅烧} Sb_4O_6 + 6SO_2\uparrow$$



$$Sb_4O_6 + 6C \xrightarrow{\triangle} 4Sb + 6CO\uparrow$$

②以铁粉为还原剂，还原辉锑矿粉：



$$2Sb_2S_3 + 6Fe \longrightarrow 6FeS + 4Sb$$

4. 锑的应用

锑热缩冷胀的反常特性用于铸造印刷书刊用的铅字。由于纯铅热胀冷缩，铸出的字不清晰，而且质软不耐磨，而在铅里加入锑后，由于锑热缩冷胀，故浇铸出的铅字笔划十分清楚，且经久耐用。

锑的一些化合物如锑化镓、锑化铝是很好的半导体材料，它们能感受人眼看不见的红外线，可做红外线探测器。

利用锑酸钠盐（$Na[Sb(OH)_6]$，六氢氧锑（Ⅴ）酸钠）难溶于水的性质，在分析化学上常用来检验 Na^+ 离子的存在。

在医疗上，锑的一些化合物可用来治疗疾病，如酒石酸锑钾注射液可用于治疗血吸虫病。锑不是人和植物所必需的元素，动物实验表明，锑对动物是有毒的，会使它们短命。至于锑对人的危害，现在还不太清楚。

8.5.3 锑化氢

与 N、P、As 类似，Sb 也能生成锑化氢 SbH_3，它是一种无色、易燃、极毒的气体，气味似硫化氢。SbH_3 的毒性比 AsH_3 弱。

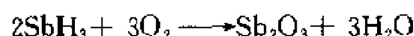
SbH_3 微溶于水，易溶于有机溶剂中。SbH_3 不稳定，室温下即分解而放出氢气：



$$2SbH_3 \xrightarrow{分解} 2Sb + 3H_2\uparrow$$

SbH_3 分解时也能形成类似"砷镜"的"锑镜"反应，砷镜能溶于 NaClO，而锑镜则不溶于 NaClO。这是区别砷和锑的方法之一。

SbH_3 具有强还原性，易为潮湿空气中的氧所氧化：



$$2SbH_3 + 3O_2 \longrightarrow Sb_2O_3 + 3H_2O$$

8.5.4 锑的氧化物及水合物

锑的氧化物与砷类似，主要有两种形式：

①氧化数为+3 的三氧化二锑 Sb_2O_3，其水合物是亚锑酸 H_3SbO_3，或称为氢氧化锑 $Sb(OH)_3$。

②氧化数为+5 的五氧化二锑 Sb_2O_5，其水合物是锑酸 $H[Sb(OH)_6]$。

1. 三氧化二锑及亚锑酸

①三氧化二锑的制备

锑单质或三硫化二锑在空气中燃烧生成氧化数为+3 的 Sb_2O_3：



$$4Sb + 3O_2 \longrightarrow Sb_4O_6$$

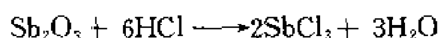


$$2Sb_2S_3 + 9O_2 \longrightarrow 2Sb_2O_3 + 6SO_2\uparrow$$

和磷的氧化物一样，三氧化二锑也是以 Sb_4 四面体为结构基础的、以 Sb_4O_6 形式存在的分子结晶，其结构和 P_4O_6 相似。

②酸碱性

Sb_4O_6 为白色立方晶体，熔点 929K，沸点 1698K，生成热为 696.64kJ/mol。它是以碱性为主的两性氧化物（$K_b^\ominus = 10^{-14}$）。它难溶于水（溶解度为 0.002g/100ml 水），易溶于酸和碱：



$$Sb_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2SbCl_3 + 3H_2O$$



$$Sb_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaSbO_2\text{(亚锑酸钠,也可写成 }Na[Sb(OH)_4]\text{)} + H_2O$$

③亚锑酸盐的强还原性

从标准电极电势看,亚锑酸盐在碱性介质中是一个较强的还原剂:

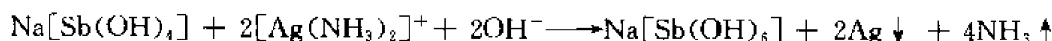


$$[H_3SbO_6]^{4-} + H_2O + 2e \longrightarrow SbO_2^- + 5OH^- \qquad \varphi_B^\ominus = -0.4V$$



$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2e^- \longrightarrow Ag + 2NH_3 \qquad \varphi_B^\ominus = +0.373V$$

它可以把$[Ag(NH_3)_2]^+$还原成单质 Ag,而自身被氧化成+5 价盐:



$$Na[Sb(OH)_4] + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- \longrightarrow Na[Sb(OH)_6] + 2Ag\downarrow + 4NH_3\uparrow$$

2. 五氧化二锑及锑酸

①Sb_2O_5 及 H_3SbO_4 的制备

用浓硝酸氧化单质锑或三氧化二锑,可以生成氧化数为+5 的锑酸或 $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$:

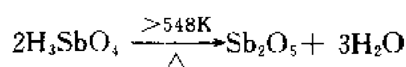


$$3Sb + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3SbO_4 + 5NO\uparrow$$



$$3Sb_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O \longrightarrow 6H_3SbO_4 + 4NO\uparrow$$

将含氧酸加热脱水就可以得到五氧化二锑:



$$2H_3SbO_4 \xrightarrow[\triangle]{>548K} Sb_2O_5 + 3H_2O$$

②酸碱性

Sb_2O_5 为淡黄色粉末,是两性偏酸性氧化物,难溶于水,微溶于碱生成锑酸盐。锑酸和砷酸不同。实验表明,锑酸是一元酸,$K^\ominus = 4\times10^{-5}$,其分子式为 $H[Sb(OH)_6]$,已制得它的碱金属盐,如 $K[Sb(OH)_6]$。在 $H[Sb(OH)_6]$中,Sb 周围的 6 个 OH 基呈八面体结构排布,与同周期的 H_5IO_6、H_6TeO_6 一样。

③锑酸及其盐的氧化性

锑酸及其盐最突出的性质就是它们的氧化性。从标准电极电势看,As(Ⅴ)、Sb(Ⅴ)、Bi(Ⅴ)都是氧化剂,而且由于"惰性电子对"的稳定性按 As、Sb、Bi 的顺序逐渐增加,所以它们的氧化性也按同一顺序递增。锑酸可以把盐酸氧化成 Cl_2:



$$H[Sb(OH)_6]\text{(锑酸)} + 2HCl \longrightarrow H[Sb(OH)_4]\text{(亚锑酸)} + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

3. +3 与+5 氧化态化合物性质比较

内容同砷。

8.5.5 三卤化物的水解

内容同砷。

8.5.6 硫化物和硫代酸盐

内容同砷。

§8.6 铋

8.6.1 铋的发现简史

铋早在古代就被人类所利用,在德国纽伦堡的博物馆里保存着一些古代的小盒、匣、箱等、

它们的底部都是用金属铋制成的。可是千百年过去了,尚没有人能识别出它是一种特殊的金属。古人对于铋、锑、锡、铅等金属混淆不清。因锑、铋彼此是同族元素,它们和前一族的锡、铅两种元素又有共同的特点。

铋在自然界中以含硫的矿物辉铋矿 Bi_2S_3 形式存在。铋的熔点低,用碳可以将它从它的天然矿石中很容易地还原出来。在俄罗斯中部,自 15 世纪起就知道了铋,随着印刷业的发展,铋与锑开始用于铸造印刷铅字。16 世纪,德国冶金学家阿格里科拉(Agricola G.,1494~1555)最早提出锑和铋是两种独立的金属。英国分析化学家赭弗理(Geoffroy C. J.)曾细致地研究过铋这种金属,确认它是一种新金属,命名为 Bismuth,拉丁文名为 Bismuthum,元素符号为 Bi,并写了一本书,名曰《铋之化学分析》。该书于 1753 年出版,那时赭弗理已经离开了人间。

8.6.2 单质铋

铋在地壳中的含量为 2×10^{-7},它是亲硫元素,在自然界中主要以辉铋矿 Bi_2S_3 和赭铋矿 Bi_2O_3 的形式存在。

1. 单质铋的物理性质

铋为有银白色光泽的金属,熔点 544K,沸点 1 853K,密度 $9.80g\cdot cm^{-3}$,性脆,易粉碎。铋没有同素异形体。

与其他金属不同的是,铋和锑一样热缩冷胀,它由熔化状态凝固时,体积膨胀约 3%。固态铋的导电性能随着温度的升高而减小,但温度达到熔点时却突然增加,然后又随着温度的升高而下降。这种反常的现象是由于它在各个阶段成键类型不完全相同所造成的。

2. 单质铋的化学性质

①铋能生成氧化数为-3、+3 和+5 的化合物。-3 和+3 的化合物具有还原性,+5 的化合物有氧化性。

②常温下铋不与水和空气作用,也不与稀的非氧化性酸作用,铋溶于稀硝酸、热的浓硫酸和王水中,硝酸只能把铋氧化成+3 价:



$$2Bi + 4HNO_3(稀) \xrightarrow{\triangle} Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$



$$2Bi + 6H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

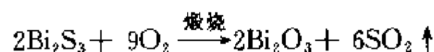
③铋为金属,不溶于碱。

④高温时铋能与许多非金属直接作用,生成 Bi_2O_3、Bi_2S_3、BiX_3 等。

⑤锑能与大多数金属生成合金或化合物,如与碱金属生成 M_3Bi 型的化合物,与镓、铝生成半导体材料。

3. 单质铋的制备方法

①先煅烧辉铋矿 Bi_2O_3 制得氧化物,然后用碳还原:

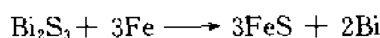


$$2Bi_2S_3 + 9O_2 \xrightarrow{煅烧} 2Bi_2O_3 + 6SO_2\uparrow$$



$$Bi_2O_3 + 3C \xrightarrow{\triangle} 2Bi + 3CO\uparrow$$

②以铁粉为还原剂,还原辉铋矿粉:



$$Bi_2S_3 + 3Fe \longrightarrow 3FeS + 2Bi$$

4. 铋的应用

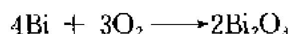
铋可与某些金属一起制成低熔合金，用于自动关闭器和活字合金中。用碳酸氧铋和硝酸氧铋做药物，可治疗皮肤损伤和肠胃疾病等。氧化铋还可用于玻璃、陶瓷工业中。五氟化铋是有机化学中常用的氟化剂。

8.6.3 铋的氧化物及含氧酸盐

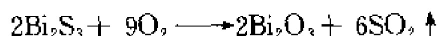
铋的氧化物只有三氧化二铋 Bi_2O_3，至今还没有制得纯净的五氧化二铋 Bi_2O_5，也还没有分离出铋(Ⅴ)的含氧酸，但已制得许多氧化数为+5 的含氧酸盐，如铋酸钠 $NaBiO_3$。

1. 三氧化二铋及水合物

铋单质或三硫化二铋在空气中燃烧可以生成黄色的 Bi_2O_3：



$$4Bi + 3O_2 \longrightarrow 2Bi_2O_3$$



$$2Bi_2S_3 + 9O_2 \longrightarrow 2Bi_2O_3 + 6SO_2\uparrow$$

由于铋表现为明显的金属性，所以 Bi_2O_3 是离子型晶体。Bi_2O_3 为碱性氧化物($K_{sp}^{\ominus}=10^{-17}$)，不溶于水，只溶于酸，在溶液中存在 Bi^{3+} 或水解产物 BiO^+ 铋酰离子。Bi_2O_3 的水合物是 $Bi(OH)_3$，是个弱碱。

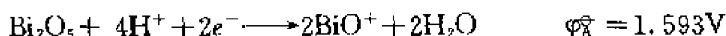
2. 铋酸钠 $NaBiO_3$

在碱性介质中用强氧化剂(如 Cl_2)可以把+3 价铋的化合物氧化成铋酸盐：

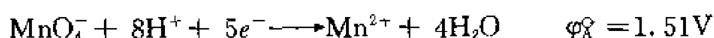


$$Bi(OH)_3 + Cl_2 + 3NaOH \longrightarrow NaBiO_3 + 2NaCl + 3H_2O$$

$NaBiO_3$ 是黄色或棕色无定形粉末，不溶于水。$NaBiO_3$ 在酸性介质中是强氧化剂，能把 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^-：



$$Bi_2O_5 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow 2BiO^+ + 2H_2O \qquad \varphi_A^{\ominus}=1.593V$$



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \varphi_A^{\ominus}=1.51V$$



$$5NaBiO_3 + 2Mn^{2+}(无色) + 14H^+ \longrightarrow 2MnO_4^-(紫红色) + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$$

在分析化学上，这是一个定性检定溶液中有无 Mn^{2+} 的重要反应。在硝酸溶液中加入固体 $NaBiO_3$，加热时有特征的紫色(MnO_4^-)出现，则可判定溶液中有 Mn^{2+} 存在。

3. +3 与+5 氧化态化合物性质比较

内容同砷。

8.6.4 三卤化物的水解

内容同砷。

8.6.5 硫化物和硫代酸盐

内容同砷。

第9章　ⅥA族元素

§9.1　ⅥA族元素通性

第ⅥA族包括氧、硫、硒、碲和钋五种元素，统称为氧族元素。硫、硒和碲又常称为硫族元素。其中钋是一种稀有的放射性元素。

氧族元素的 ns^2np^4 价电子层中有6个价电子，所以它们都能结合两个电子形成氧化数为 −2 的阴离子，表现出非金属元素的特征。

与卤素原子相比，氧族元素原子结合两个电子当然不像卤素原子结合一个电子那么容易。氧族元素的第一电子亲合势都是正值，而第二电子亲合势却是很大的负值。这说明引进第二个电子时强烈吸热，因此氧族元素的非金属活泼性弱于卤素。

除氧以外，在硫、硒、碲的价电子层中都存在空的 d 轨道，当它们与电负性大的元素结合时，d 轨道也参加成键。所以硫、硒、碲可以表现出更高的氧化态，它们的最高氧化数为+6，与它们的族数相一致。

氧族元素的原子半径、离子半径、电离势和电负性的变化趋势和卤素类似。随着电离能的降低，氧族元素从非金属过渡到金属：氧和硫是典型的非金属；硒和碲是半金属；而钋是金属。

氧族元素单键的键能，随着原子半径的增大而依次降低。但氧分子反常，氧具有较低的键能，其原因是：

(1)氧的原子半径较小，孤电子对之间有较大的排斥作用；

(2)氧原子没有 d 轨道，它不能形成 d—$p\pi$ 键，所以O—O单键较弱。

表9.1　氧族元素的性质

性质＼名称		氧	硫	硒	碲
元素符号		O	S	Se	Te
原子序数		8	16	34	52
相对原子质量		16.00	32.06	78.96	127.6
主要氧化数		−2,−1,0	−2,0,+2,+4,+6	−2,0,+2,+4,+6	−2,0,+2,+4,+6
共价半径(pm)		73	102	117	135
离子半径(pm)	M^{2-}	140	184	198	221
	M^{6+}	9	29	42	56
第一电子亲合势 ($kJ\cdot mol^{-1}$)		141	200	195	190

（续表）

性质	氧	硫	硒	碲
第二电子亲合势 $(kJ \cdot mol^{-1})$	−780	−590	−420	-
第一电离能 $(kJ \cdot mol^{-1})$	1314	1000	941	869
单键的离解能 $(kJ \cdot mol^{-1})$	142	268	172	126
电负性(鲍林标度)	3.44	2.58	2.55	2.1

§9.2 氧

9.2.1 氧的发现简史

氧气的发现经历过一段曲折的历史。18世纪初，德国化学家施塔尔(Stahl G. E.，1660～1734)等人提出"燃素理论"，认为一切可以燃烧的物质均由灰和"燃素"组成，物质燃烧后剩下来的是灰，而燃素本身变成了光和热，散逸到空间去了。这样一来，燃烧后物质的质量应当减轻，但人们发现，炼铁时燃烧过的铁块的质量不是减轻，而是增加了，锡、汞等燃烧后，也都比原先重。为什么燃素跑掉后，物质反而会增加呢？随着欧洲工业革命的发展，金属的冶炼和煅烧在生产实践中给化学提出了许多新问题，冲击着燃素理论。

1771年～1772年间，瑞典化学家舍勒(Scheele K. W.，1742～1786)在加热红色的氧化汞、黑色的氧化锰、硝石等时制得了氧气，把燃着的蜡烛放在这个气体中，火烧得更加明亮。他把这个气体称为"火空气"。他还将磷、硫化钾等放置在密闭的玻璃罩内的水面上燃烧，经过一段时间后，钟罩内的水面上升了1/5高度，接着，舍勒把一支点燃的蜡烛放进剩余的"用过了的"空气里去，不一会儿，蜡烛熄灭了。他把不能支持蜡烛燃烧的空气称为"无效的空气"。他认为空气是由这两种彼此不同的成分组成的。

1774年8月，英国科学家普利斯特里(Priestley J.，1773～1804)在用一个直径达一英尺的聚光透镜加热密闭在玻璃罩内的氧化汞时得到了氧气。他发现物质在这种气体里燃烧比在空气中更强烈，他称这种气体为"脱去燃素的空气"。

舍勒和普利斯特里虽然先后独立地发现了氧气，但由于他们墨守陈旧的燃素学说，使得他们都不知道自己找到了什么。

1774年，法国著名的化学家拉瓦锡(Lavoisier A. L.，1743～1794)正在研究磷、硫以及一些金属燃烧后质量会增加而空气减少的问题，大量的实验事实使他对燃素理论产生了极大怀疑。正在这时，普利斯特里来到巴黎，把他的实验情况告诉了拉瓦锡。拉瓦锡立刻意识到他的英国同事的实验的重要性。他马上重复了普利斯特里的实验，果真得到了一种支持燃烧的气体，并确定这种气体是一种新的元素。1775年4月，拉瓦锡向法国巴黎科学院提出报告——金属在煅烧时与之相化合并增加其重量的物质的性质——公布了氧的发现，他说这种气体几乎是同时被普利斯特里、舍勒和他自己发现的。

氧的发现不是一个人所做的。恩格斯在《资本论》第二卷序言中提到："普利斯特里和舍勒已经找出了氧气，但不知道他们找到的是什么。他们不免为现有燃素范畴所束缚。这种本来可以推翻全部燃素观点并使化学发生革命的元素，没有在他们手中结下果实。不过普利斯特里不久就把他的发现告诉了巴黎的拉瓦锡；拉瓦锡依据这个新的事实研究了整个燃素化学，方才发现这种新的气体是一种新的化学元素。燃烧的时候，并不是什么神秘的燃素从燃烧体分离，而是这种新的元素和这种物体化合。因此，在燃素形式上倒立着的整个化学才正立起来。照拉瓦锡后来主张，他和其他两位学者是同时并且相互独立地发现氧气。虽然事实不是如此，但同其他两位比较起来，他仍不失为氧气的真正发现者，因为其他两位不过找出了氧气，但一点儿也不知道他们自己找出了什么。"

正是拉瓦锡的实验和结论，使当时的化学研究者们正确地认识了空气的组成成分和氧气对物质燃烧所起的作用，才击破了燃素学说，发现了氧。拉瓦锡一生虽然没有发明过什么新化合物和新化学反应，但他是历史上最杰出的化学家之一。他杰出的天才表现在他能看到旧理论的主要弱点，并能把有用的事实和更正确、更全面的新理论结合起来。

1777 年，拉瓦锡命名此种气体为 Oxygen(氧)。它由希腊文 oxus-(酸)和 geinomai(源)组成，即"成酸的元素"的意思。它的元素符号为 O。我国清末学者徐寿把这种气体称为"羊气"，后来为了统一，取了其中的"羊"字；因是气体，又加了部首"气"头，成为今天我们使用的"氧"字。

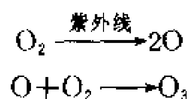
1998 年 6 月 19 日，《中国科学报》刊载了由顾关元同志撰写的"漫话氧的发现"一文。文章指出："在我国，对于氧的提炼和研究，早在唐朝就开始了。"作者进一步指出："鉴于我国南北朝的时候，炼丹术已经很流行，当时的人就知道用火硝加热等方法，所以我国对氧气的最早发现，时间可能更早，大概是在 6 世纪。"

9.2.2 单质氧

氧是地球上含量最多、分布最广的元素，约占地壳总质量的 46.6%。它遍及岩石层、水层和大气层。在岩石层中，氧主要以氧化物和含氧酸盐的形式存在。在海水中，氧占海水质量的 89%。在大气层中，氧以单质状态存在，约占大气质量的 23%。

自然界中的氧含有三种同位素，即^{16}O、^{17}O 和^{18}O。在普通氧中，^{16}O 的含量占 99.76%，^{17}O 占 0.04%，^{18}O 占 0.2%。^{18}O 是一种稳定同位素，常作为示踪原子用于化学反应机理的研究中。

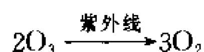
单质氧有氧气 O_2 和臭氧 O_3 两种同素异形体。在高空约 25km 高度处，O_2 分子受到太阳光紫外线的辐射面分解成 O 原子。O 原子不稳定，与 O_2 分子结合生成 O_3 分子：



$$O_2 \xrightarrow{紫外线} 2O$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

当 O_3 的浓度在大气中达到最大值时，就形成了厚度约 20km 的环绕地球的臭氧层。O_3 能吸收波长在 220～330nm 范围的紫外光，吸收紫外光后，O_3 又分解为 O_2：



$$2O_3 \xrightarrow{紫外线} 3O_2$$

因此，高层大气中存在着 O_3 和 O_2 互相转化的动态平衡，消耗了太阳辐射到地球上的能量。正是臭氧层吸收了大量紫外线，才使地球上的生物免遭这种高能紫外线的伤害。

1. 氧气 O_2

O_2 是一种无色、无臭的气体，在 90K 时凝聚成淡蓝色的液体，到 54K 时凝聚成淡蓝色固

体。O_2 有明显的顺磁性，是非极性分子，不易溶于极性溶剂水中，293K 时 $1dm^3$ 水中只能溶解 $30cm^3$ 氧气。O_2 在水中的溶解度虽小，但它却是水生动植物赖以生存的基础。

①O_2 分子的结构

基态 O 原子的价电子层结构为 $2s^22p^4$，根据 O_2 分子的分子轨道能级图，它的分子轨道表示式为：$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$，由此我们可以写出 O_2 分子的结构式：



在 O_2 分子中有一个 σ 键和两个三电子 π 键，每个三电子 π 键中有两个电子在成键轨道，一个电子在反键轨道，从键能看，它相当于半个正常的 π 键；两个三电子 π 键合在一起，键能相当于一个正常的 π 键，因此 O_2 分子总键能相当于 O=O 双键的键能(494kJ/mol)。

在 O_2 分子的分子轨道能级图上，我们看到在反键轨道上有两个成单电子，所以 O_2 分子是顺磁性的。

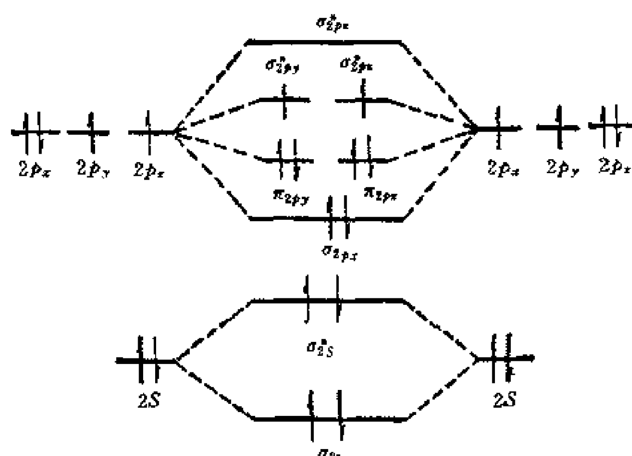


图 9.1 O_2 分子的分子轨道能级图(略去 σ_{1s},σ_{1s}^*)

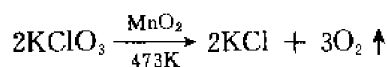
②O_2 的制备

空气和水是制取 O_2 的主要原料，工业上使用的氧气大约有 97%是从空气中提取的，3%的氧来自电解水。

工业上制取氧，主要是通过物理方法液化空气，然后分馏制氧。把所得的氧压入高压钢瓶中存储，便于运输和使用。此方法制得的氧气，纯度高达 99.5%。

实验室中制备 O_2 最常用的方法是：

(a) 以 MnO_2 为催化剂，加热分解 $KClO_3$：



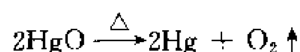
$$2KClO_3 \xrightarrow[473K]{MnO_2} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

(b) $NaNO_3$ 加热分解：



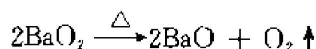
$$2NaNO_3 \xrightarrow{\triangle} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

(c) 金属氧化物加热分解：



$$2HgO \xrightarrow{\triangle} 2Hg + O_2\uparrow$$

(d) 过氧化物加热分解：



$$2BaO_2 \xrightarrow{\triangle} 2BaO + O_2\uparrow$$

2. 臭氧

臭氧因其具有一种特殊的腥臭味而得名。O_3 是一种淡蓝色的气体，O_3 在稀薄状态下并不臭，闻起来有清新爽快之感。人们一般都有这种体验，雷雨之后或在松树林里漫步，都令人呼吸舒畅，沁人心脾，就是因为有少量 O_3 存在的缘故。

O_3 比 O_2 易液化，161K 时变成暗蓝色液体，但难于固化，在 22K 时，O_3 凝成黑色晶体。O_3 是抗磁性的。

①O_3 分子的结构

在 O_3 分子中，O 原子采取 sp^2 杂化，角顶 O 原子除与另外两个 O 原子生成两个 σ 键外，还有一对孤电子对。另外两个 O 原子分别各有两对孤电子对。在三个 O 原子之间还存在着一个垂直于分子平面的三中心四电子的离域的 π 键(Π_3^4)，这个离域的 π 键是由角顶 O 原子提供两个 π 电子，另外两个 O 原子各提供一个 π 电子形成的。由于三个 O 原子上孤电子对相互排斥，使 O_3 分子呈等腰三角形，键角为 116.8°，键长为 127.8pm。

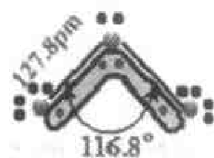


图 9.2　O_3 分子的结构图

根据分子轨道法处理 O_3 分子中 Π_3^4 键的结果，三个 O 原子的这组平行的 p 轨道进行线性组合成三个分子轨道，一个是成键轨道(ψ_1)，另一个是非键轨道(ψ_2)，第三个是反键轨道(ψ_3)，轨道的能量依次升高。

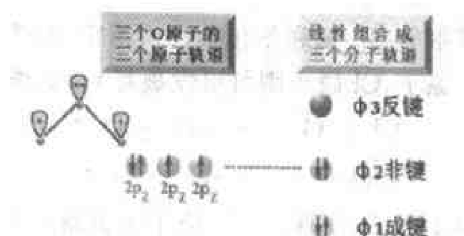


图 9.3　分子轨道法处理 O_3 分子中 Π_3^4 键的结果

四个 π 电子依次填入成键轨道和非键轨道，分子轨道中不存在成单电子，所以 O_3 分子是抗磁性的。而且每两个 O 原子之间的键级为 $1\frac{1}{2}$，不足一个双键，所以 O_3 分子的键长(127.89pm)比 O_2 分子的键长(120.8pm)长一些，O_3 分子的键能也低于 O_2 分子且不够稳定。

②O_3 的性质和用途

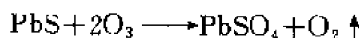
(a) O_3 不稳定，常温下就可分解，在紫外线或催化剂(MnO_2、PbO_2、铂黑等)存在下，会加速分解：



$$2O_3 \longrightarrow 3O_2 \qquad \Delta H^{\ominus} = -284\text{kJ/mol}$$

O_3 分解放出热量，说明 O_3 比 O_2 有更大的化学活性。无论在酸性或碱性条件下，O_3 都比 O_2 有更强的氧化性。

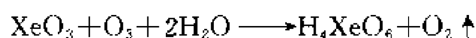
(b) O_3 是一种极强的氧化剂，其氧化能力介于 O 原子和 O_2 分子之间，仅次于 F_2。例如它能氧化一些只具弱还原性的单质或化合物，有时可把某些元素氧化到不稳定的高价状态：



$$PbS + 2O_3 \longrightarrow PbSO_4 + O_2\uparrow$$

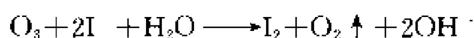


$$2Ag + 2O_3 \longrightarrow Ag_2O_2(\text{过氧化银}) + 2O_2\uparrow$$



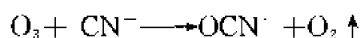
$$XeO_3+O_3+2H_2O \longrightarrow H_4XeO_6+O_2\uparrow$$

O_3 还能迅速且定量地氧化 I^- 离子成 I_2，这个反应被用来测定 O_3 的含量：



$$O_3+2I^-+H_2O \longrightarrow I_2+O_2\uparrow+2OH^-$$

O_3 还能氧化 CN^-，这个反应可用来治理电镀工业中的含氰废水：



$$O_3+CN^- \longrightarrow OCN^-+O_2\uparrow$$



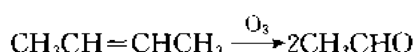
$$2OCN^-+2O_3 \longrightarrow 2CO_2\uparrow+N_2\uparrow+2O_2\uparrow$$

O_3 还能氧化有机物，特别是对烯烃的氧化反应可以用来确定不饱和双键的位置，例如：



$$CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{O_3} CH_3CH_2CHO+HCHO$$

1-丁烯



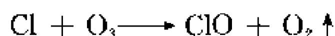
$$CH_3CH=CHCH_3 \xrightarrow{O_3} 2CH_3CHO$$

2-丁烯

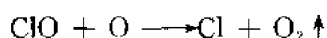
微量的 O_3 能消毒杀菌，对人体健康有益。但空气中 O_3 含量超过 $10^{-6}\mu g/g$ 时，不仅对人体有害，而且对农作物等也有害，它的破坏性也是基于它的氧化性。

③臭氧层空洞

近年来保护地球生命的高空臭氧层面临严重的威胁，随着人类活动的频繁和工农业生产及现代科学技术的大规模发展，造成大气的污染日趋严重。大气中的还原性气体污染物如氟利昂、SO_2、CO、H_2S、NO 等越来越多，它们同大气高层中的 O_3 发生反应，导致了 O_3 浓度的降低。例如氟利昂是一类含氟的有机化合物，CCl_2F_2、CCl_3F 等被广泛应用于制冷系统、发泡剂、洗净剂、杀虫剂、除臭剂、头发喷雾剂等等。氟利昂化学性质稳定，易挥发，不溶于水。进入大气层后受紫外线辐射而分解产生 Cl 原子，Cl 原子则可引发破坏 O_3 的循环反应：



$$Cl+O_3 \longrightarrow ClO+O_2\uparrow$$



$$ClO+O \longrightarrow Cl+O_2\uparrow$$

由第一个反应消耗掉的 Cl 原子，在第二个反应中又重新产生，又可以和另外一个 O_3 分子反应，因此每个 Cl 原子能参与大量的破坏 O_3 的反应，而 Cl 原子本身只作为催化剂，反复起分解 O_3 的作用。

近年来不断测量的结果证实，臭氧层已经开始变薄，乃至出现空洞。例如 1985 年，发现在南极上空出现了面积与美国相近的臭氧层空洞，1989 年又发现在北极上空正在形成的另一个臭氧层空洞。臭氧层变薄和出现空洞，就意味着更多的紫外线辐射到达地面，紫外线对生物具有破坏性，对人的皮肤、眼睛，甚至免疫系统都会造成伤害。强烈的紫外线还会影响鱼虾类和其他水生生物的正常生存，乃至造成某些生物灭绝，严重阻碍各种农作物和树木的正常生长，又会使由 CO_2 量增加而导致的温室效应加剧，从而对地球上的生命产生严重的影响。

表 9.2　氧和臭氧的物理性质

性质 \ 名称	O_2	O_3
气体颜色	无色	淡蓝色
液体颜色	淡蓝色	暗蓝色
熔点(K)	54	21.6
沸点(K)	90	160.6
临界温度(K)	154	268
273K 时在水中的溶解度($mol\cdot dm^{-3}$)	49.1	494

为了保护臭氧层免遭破坏，世界各国于1987年签定了蒙特利尔条约，即禁止使用氟利昂和其他卤代烃的国际公约。联合国环境计划署对臭氧消耗所引起的环境效应进行了估计，认为臭氧每减少1%，具有生理破坏力的紫外线将增加1.3%。保护臭氧层须依靠国际大合作，建立一个全球范围的臭氧浓度和紫外线强度的监测网络是十分必要的。

9.2.3 氧的成键特征

氧是一种化学性质活泼的元素，它几乎能同所有的其他元素直接或间接地化合生成类型不同、数量众多的化合物。这不仅是由于在原子氧和分子氧中有成单电子，臭氧分子中还有离域的大π键，所以在形成化合物时，氧原子、氧分子和臭氧分子都可以作为形成化合物的基础。

1. 氧原子形成化合物时的成键特征

①形成离子键

从电负性小的原子中夺取电子形成O^{2-}离子，构成离子型化合物，氧的氧化数为－2，例如碱金属氧化物Na_2O和大部分碱土金属氧化物CaO。

②形成共价键

构成共价型化合物，氧的氧化数为－2，它可以分为如下几种情况：

(a)O原子采取sp^3杂化，提供两个成单电子形成两个共价单键，另外两个杂化轨道被两对孤电子对占据，分子构型为角形，如H_2O、Cl_2O、OF_2等。只有在OF_2中氧才表现为＋2氧化态，因为F的电负性比O大，称为二氟化氧。

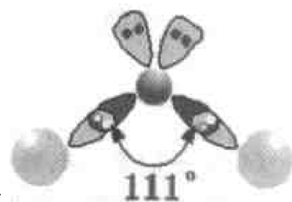


图9.4 Cl_2O的分子结构图

(b)O原子采取sp^3杂化，形成两个共价单键，同时提供一对孤电子对形成一个配位键，如在H_3O^+中，其结构是扁平的棱锥体，∠HOH约为115°。H_2O分子中氧原子是通过配位键与氢结合的。

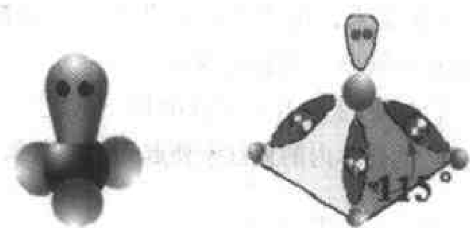


图9.5 H_3O^+离子的扁平的棱锥体结构图

(c)O原子采取sp^2杂化，提供两个成单电子形成一个共价双键，另外两个杂化轨道被两对孤电子对占据，如在H_2CO(甲醛)、$COCl_2$(光气)、$CO(NH_2)_2$(尿素)等化合物中，O原子以一个双键同另外的原子相联。分子构型为平面三角形。

在H_2CO分子中，O原子以一个成单电子与C原子形成一个σ共价单键，在p轨道上的另一个成单的π电子与C原子的p轨道上的π电子生成一个垂直于分子平面的π键，即在O原子与C原子之间形成一个共价双键。

(d)O原子采取sp杂化，提供两个成单电子形成一个共价双键，同时提供一对孤电子对形成一个配位键，即形成一个共价三键。分子构型为直线形(如在CO、NO中)。

③形成配位键

(a)O原子可以提供一个空的$2p$轨道，接受外来配位电子对而成键，如在有机胺的氧化



图 9.6 CO 分子的直线形结构图

物 $R_3N \rightarrow O$ 中。

(b)O 原子既可以提供一个空的 $2p$ 轨道，接受外来配位电子对而成键，也可以同时提供二对孤电子对反馈给原配位原子的空轨道而形成反馈键，如在 H_3PO_4 中的反馈键称为 $d-p\pi$ 键，P≡O 键仍只具有双键的性质。

2. 氧分子形成化合物时的成键特征

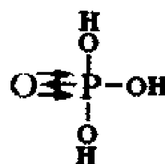
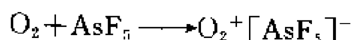


图 9.7 H_3PO_4 分子中的反馈 π 键

①O_2 分子结合一个电子，形成超氧离子 O_2^-，在 O_2^- 离子中，O 的氧化数为 $-1/2$，例如 KO_2。

②O_2 分子结合两个电子，形成过氧离子 O_2^{2-} 或共价的过氧链 -O- O—，构成离子型过氧化物（如 Na_2O_2、BaO 等）或共价过氧化物（如 H_2O_2、$H_2S_2O_4$、$K_2S_2O_8$ 等）。

③O_2 分子失去一个电子，形成二氧基阳离子 O_2^+ 的化合物，O 的氧化数为 $+1/2$。例如：



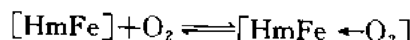
$$O_2 + AsF_5 \longrightarrow O_2^+[AsF_5]^-$$



$$O_2 + Pt + 3F_2 \longrightarrow O_2^+[PtF_6]^-$$

O_2 分子的第一电离势是 1175.7kJ/mol，在 O_2^+ 离子中 O—O 键长为 112pm，可以预见 O_2 分子的第二电离势一定很高，O_2^{2+} 离子的化合物是难于形成的。

④O_2 分子中每个原子上都有一对孤电子对，可以成为电子对给予体向具有空轨道的金属离子配位。例如，血液中的血红素是由 Fe^{2+} 同卟啉衍生物形成的配合物。血红素是平面分子，其中的 Fe^{2+} 有 6 个空轨道，4 个接受来自血红素的 4 个 N 原子的配位电子，1 个接受来自组氨酸 N 的配位电子，另一个可逆地与氧分子配位结合：



$$[HmFe] + O_2 \rightleftharpoons [HmFe \leftarrow O_2]$$

式中 Hm 代表卟啉衍生物。这样，动物体内的血红素便起到了运载氧气的作用，从而成为载氧体。

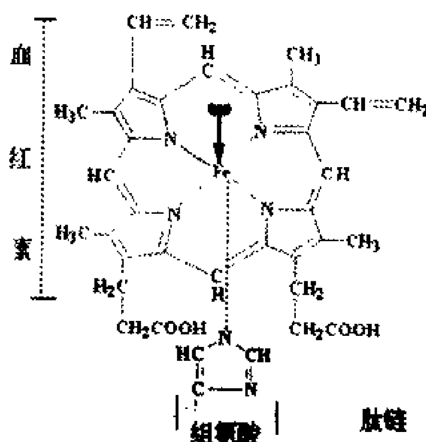


图 9.8 Fe^{2+} 同卟啉衍生物形成的血红素结构图

3. 臭氧分子形成化合物时的成键特征

O_3 分子可以结合 1 个电子，形成臭氧离子 O_3^-，构成离子型臭氧化物，如 KO_3；或结合 2 个电子形成共价的臭氧链 -O—O—O-，形成共价型臭氧化物，如 O_3F_2。

氧在化合物中的成键特征总结在表 9.3 中。

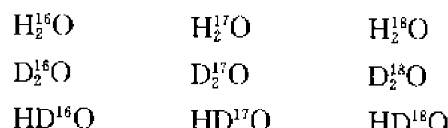
表 9.3 氧在化合物中的成键特征

结构基础	成键情况	实例
O 原子	O^{2-}，离子型化合物	Na_2O，CaO
	—O— 或 —Ȯ—，sp^3 杂化	H_2O，H_3O^+
	O=，sp^2 杂化	H_2CO，$COCl_2$
	:O≡，sp 杂化	:O≡C:，NO
	→O:，接受配位电子	R_3N→O
	⇄O: (d-$p\pi$ 键)	H_3PO_4
O_2 分子	O_2^- 离子	KO_2
	O_2^{2-} 离子	K_2O_2
	-O—O- 过氧链	H_2O_2
	O_2^+ 离子	$O_2^+[PtF_6]^-$
	O_2→	HmFe←O_2
O_3 分子	O_3^- 离子	KO_3（臭氧化钾）
	—O_3— 臭氧链	O_3F_2

9.2.4 水

水是地球上分布得最广的物质，它几乎占去了地球表面的 3/4，它是支持地球上一切生命体的重要因素之一。

由于自然界中的氢存在着两种同位素：^1H 或 H，^2H 或 D（称为氘）（氢还有第三种同位素 ^3H 或 T，称为氚，它只存在于原子核蜕变过程中，因此这里不讨论 ^3H）。而自然界中氧又存在着三种同位素：^{16}O、^{17}O 和 ^{18}O，因此自然水中应该存在着 9 种不同的水，分子式如下：



$H_2^{16}O$ $H_2^{17}O$ $H_2^{18}O$

$D_2^{16}O$ $D_2^{17}O$ $D_2^{18}O$

$HD^{16}O$ $HD^{17}O$ $HD^{18}O$

在这 9 种不同形式的水中，以 $H_2^{16}O$ 最多，即普通水，平时就用 H_2O 这一分子式来表示普通水。除普通水之外，$D_2^{16}O$ 和 $H_2^{18}O$ 最为有用，$D_2^{16}O$ 称为重水，用 D_2O 这一分子式来表示，重水是核工业中最常用的中子减速剂。$H_2^{18}O$ 称为重氧水。重氧水是研究化学反应特别是水解反应机理的示踪物。重水不能维持动植物的生命。

1. 水分子的结构

在 H_2O 分子中，O 原子采取 sp^3 杂化，在四个 sp^3 杂化轨道中，有两个杂化轨道被两对孤电子对占据，另外两个杂化轨道与两个 H 原子生成两个 σ 共价键。sp^3 杂化成键，键角理应为 109.5°，但由于孤电子对对成键电子对有排斥作用，所以被压缩为 104.5°。

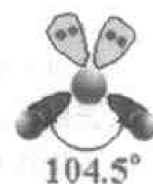


图 9.9 水分子的结构

在液态水中，水分子之间通过氢键形成缔合分子 $(H_2O)_x$，x = 2，3，4，5 …。每个 O 原子周围有两个近的和两个远的 H 原子，与近的那个 H 原子相

距 96pm，即为O—H 键长，而与远的那个H 原子相距 180pm。两个 H_2O 分子之间相距 276pm，即氢键的键长。

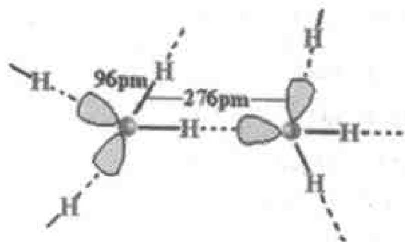


图 9.10 水分子之间的氢键

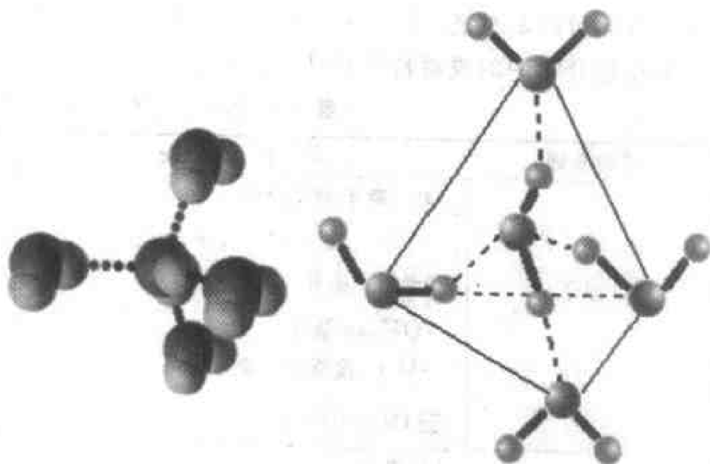


图 9.11 冰中水分子的四面体形排列情况

水分子的缔合是一种放热过程：



$$xH_2O \xrightleftharpoons[\text{离解}]{\text{缔合}} (H_2O)_x$$

温度升高，水的缔合程度下降；温度降低，水的缔合程度增大，273K 时水凝结成冰，全部水分子缔合在一起，成为一个巨大的缔合水分子。

2. 水的污染与净化

水是宝贵的自然资源，是人类生活、动植物生长和工农业生产不可缺少的物质。人类生产和生活用水，基本上都是淡水。地球上全部地面和地下的淡水量总和仅占总水量的 0.63%。随着社会的发展和人们生活水平的提高，生产和生活用水量在不断上升。人类年用水量已近 4 万亿立方米，全球有 60%的陆地面积淡水供应不足，近 20 亿人饮用水短缺。联合国早在 1977 年就向全世界发出警告：水源不久将成为继石油危机之后的另一个严重的全球性危机。据统计，全球对水的需求，每 20 年将增加一倍，但水的供应却不会以这个速度增加。人类不但需水量大，而且随着工农业的迅速发展和人口增长，人类排放的废（污）水量也急剧增加，使许多江河、湖泊、水库，甚至地下水等都遭受不同程度的污染，使水质下降。

①水的污染

排入水体的污染物种类繁多，大体可分为如下几种情况：

(a)有毒物质：包括汞、镉、铬等重金属的化合物及氰化物等工业废水和废料，杀虫剂、除草剂等有机氯农药，石油及其制品对海洋的污染等，它们对人体及水生动植物都带来严重的危害。

(b)非毒营养物质：来自城市生活污水及食品、造纸、印染等工业废水，其中含有大量碳氢化合物、蛋白质、脂肪，洗涤剂中的磷酸盐、化肥中的硝酸盐等。这些富有营养的物质会使水生藻类、根茎植物和细菌不正常地大量繁殖，充塞水体并耗用水中大量的氧，致使鱼类等水生动物无法生存。

(c)热污染：电力工厂冷却水排人水体使水温升高，一方面降低了氧气在水中的溶解度，另一方面又会促进藻类和微生物的繁殖，这两方面都会影响到鱼类等水生动物的生存，破坏了生

态平衡。

②废水的处理

城市生活污水和工业废水需经污水处理厂进行处理后再排放。基本处理方法及简要原理列入表 9.4 中。

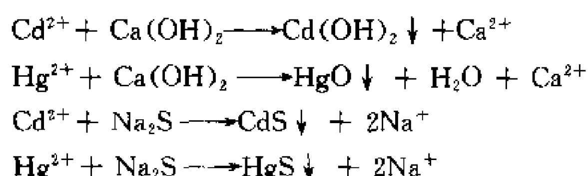
表 9.4 废水处理方法分类

基本方法	简要原理	技术
物理方法	物理或机械的分离过程	过滤、沉淀、离心分离、浮选等
化学方法	加入化学物质，与污水中有害物质发生化学反应的转化过程	中和、氧化、还原、分解、混凝、化学沉淀等
物理化学方法	物理化学的分离过程	气提、吹脱、吸附、萃取、离子交换、电解、电渗析、反渗透等
微生物学方法	微生物在污水中对有机物进行氧化、分解的新陈代谢过程	活性污泥、生物滤池、生物转盘、氧化塘、厌气消化等

处理废水的化学方法很多，常用的有以下三种。

(a)化学方法

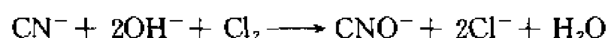
用石灰 $Ca(OH)_2$、硫化钠 Na_2S 等作沉淀剂，使废水中的重金属离子生成难溶于水的化合物：



$$Cd^{2+} + Ca(OH)_2 \longrightarrow Cd(OH)_2 \downarrow + Ca^{2+}$$
$$Hg^{2+} + Ca(OH)_2 \longrightarrow HgO \downarrow + H_2O + Ca^{2+}$$
$$Cd^{2+} + Na_2S \longrightarrow CdS \downarrow + 2Na^+$$
$$Hg^{2+} + Na_2S \longrightarrow HgS \downarrow + 2Na^+$$

(b)化学氧化法

以 Cl_2、次氯酸钠 NaClO 等为氧化剂，氧化废水中的有机物或某些还原性的无机物。碱性条件下，Cl_2 可以将氰化物氧化成氰酸盐：



$$CN^- + 2OH^- + Cl_2 \longrightarrow CNO^- + 2Cl^- + H_2O$$

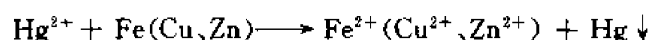
氰酸盐的毒性仅为氰化物的千分之一，若 Cl_2 过量，则氰酸盐可进一步被氧化成 CO_2 和 N_2：



$$2CNO^- + 8OH^- + 5Cl_2 \longrightarrow 2CO_2 \uparrow + 2NO \uparrow + 10Cl^- + 4H_2O$$

(c)化学还原法

用废铁屑、废铜屑、废锌粒等较活泼的金属作还原剂处理含汞废水：



$$Hg^{2+} + Fe(Cu、Zn) \longrightarrow Fe^{2+}(Cu^{2+}、Zn^{2+}) + Hg \downarrow$$

对于含铬废水，用硫酸亚铁在酸性条件下，将六价铬还原为三价铬，再加入石灰，使之生成难溶于水的氢氧化铬沉淀而与水分离。

常用化学方法处理废水的原理和处理对象总结在表 9.5 中。

表 9.5 常用处理废水的化学方法

方法	原理	设备及原材料	处理对象
混凝	向胶状浑浊液中投加电解质,凝聚水中胶状物质,使之和水分开	混凝剂有硫酸铝,明矾,聚合氯化铝,硫酸亚铁,三氯化铁等	含油废水、染色废水、煤气站废水、洗毛废水等
中和	酸碱中和,pH 达中性	石灰,石灰石,白云石等中和酸性废水;CO_2 中和碱性废水	硫酸厂废水(用石灰中和),印染废水等
氧化还原	投加氧化(或还原)剂,将废水中物质氧化(或还原)为无害物质	氧化剂有空气(O_2)、漂白粉、氯气、臭氧等	含酚、氰化物、硫、铬、汞废水、印染废水、医院废水等
电解	在废水中插入电极板,通电后,废水中带电离子变为中性原子	电源,电极板等	含铬、含氰(电镀)废水、毛纺废水
萃取	将不溶于水的溶剂投入废水中,使废水中的溶质溶于此溶剂中,然后利用溶剂与水的相对密度差,将溶剂分离出来	萃取剂有醋酸丁酯,苯,N-503 等; 设备有脉冲筛板塔、离心萃取机等	含酚废水等
吸附(包含离子交换)	将废水通过固体吸附剂,使废水中溶解的有机或无机物吸附在吸附剂上,通过的废水得到处理	吸附剂有活性炭、煤渣、土壤等,吸附塔,再生装置	染色、颜料废水、还可吸附酚、汞、铬、氰,以及除色、臭、味等,用于深度处理

③水的净化

由于水是一种很好的溶剂,所以自然界中存在的水并不纯净。我们在使用水时,常常需要对自然界的水加以处理,进行一定的净化。鉴于用途不同,对水的纯度要求也不同,因此净化方法也不尽相同,下面是几种常用的净化方法。

(a)食用水的净化

江河湖泊之水通过自然沉降先除去泥沙,然后借助 $Al(OH)_3$ 或 $Fe(OH)_3$ 胶状沉淀除去悬浮物,所得水通人氯气以除去臭气,杀死细菌,这样处理过的水就可供人们饮用。

需要指出的是,氯化消毒是多年来广泛采用的饮水消毒法,现又用于污水处理和造纸工业的制浆漂白等。但从 20 世纪 70 年代以来,人们已经发现氯化处理会使水中多种有机物发生变化,形成对人体有害的卤代烃,如三氯甲烷 $CHCl_3$ 等。这些含氯的有机物中很多是有毒的,甚至是致癌的。这个事实提醒人们,饮用水的净化应该考虑更安全的方法。

(b)硬水软化

自然水中含有较多的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-}、HCO_3^- 等离子,不利于工业使用,会形成锅垢,必须除去它们,软化方法有化学沉降法和离子交换法两种。

化学沉降法:用石灰乳和纯碱或用 Na_3PO_4、Na_2HPO_4 作沉淀剂,使之生成沉淀而除去。

离子交换法:用离子交换树脂交换出的软水可满足工业要求,例如电厂锅炉用水的软化处理,其优点是交换饱和的树脂可以经酸碱处理后再生。

(c)实验室所需高纯水的制备

蒸馏水:将水加热蒸发、冷凝,能满足一般实验要求。

电导水:蒸馏水中加入少量 $KMnO_4$ 和 $Ba(OH)_2$,再进行蒸馏。纯度比蒸馏水高,需用电导仪测量其电导率来衡量纯度,常被保存于石英器皿中,因玻璃中杂质会溶于水中而降低其纯度。

离子交换法:用离子交换树脂交换出的水虽纯度差一些,但速度很快,这一点是其他方法

所不及的。

9.2.5 过氧化氢

过氧化氢 H_2O_2，其水溶液俗称双氧水，在自然界中很少见，仅微量存在于雨雪或某些植物的汁液中，是自然界中还原性物质与大气中的氧化合的产物。

1. 过氧化氢分子的结构

H_2O_2 分子中的成键作用和 H_2O 分子一样，其中的 O 原子也是采取不等性的 sp^3 杂化。两个 sp^3 杂化轨道一个同 H 原子形成 H—Oσ 键，另一个则同第二个 O 原子的 sp^3 杂化轨道形成 O—Oσ 键，其他两个 sp^3 杂化轨道则被两对孤电子对占据，每个 O 原子上的两对孤电子间的排斥作用，使得两个 H—O 键向 O—O 键靠拢，所以键角∠HOO 为 96°52′，小于四面体的 109.5°。同时也使得 O—O 键长为 149pm，比计算的单键值大。H—O 键键长为 97pm。整个分子不是直线形的，在分子中有一个过氧链—O—O—，O 的氧化数为 −1，每个 O 原子上各连着一个 H 原子，两个 H 原子位于像半展开的书的两页纸面上，两页纸面的夹角为 93°51′，两个 O 原子则处在书的夹缝位置上（图 9.12）。



图 9.12 H_2O_2 分子结构图

2. 过氧化氢的性质和用途

纯 H_2O_2 是一种淡蓝色的粘稠液体，它的极性比 H_2O 强。由于 H_2O_2 分子间有较强的氢键，所以比 H_2O 的缔合程度还大，沸点也远比 H_2O 高，但其熔点与 H_2O 接近，密度随温度变化，可以与 H_2O 以任意比例互溶。3% 的 H_2O_2 水溶液在医药上称为双氧水，有消毒杀菌的作用。

水和过氧化氢的物理性质对比如表 9.6 所示。

表 9.6 水和过氧化氢的物理性质

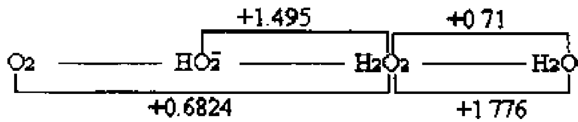
性质 \ 名称	水	过氧化氢
分子式	H_2O	H_2O_2
O 的氧化数	−2	−1
液体颜色	无色	淡蓝色
偶极矩(C·m)	6.2×10^{-30}	7.5×10^{-30}
密度($g\cdot cm^{-3}$)	1.0 (273K)	1.438
熔点(K)	273	272
沸点(K)	373	423
分解温度(K)	2000 以上	426

过氧化氢的化学性质有以下几点。

① H_2O_2 的氧化性

从标准电极电势数值看，H_2O_2 在酸性溶液中是一种强氧化剂。

酸性溶液中 $\varphi_A^{\ominus}$ (V)：

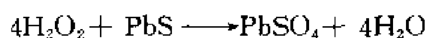


例如 H_2O_2 能将碘化物氧化成单质碘，这个反应可用来定性检出或定量测定 H_2O_2 的含量：



$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$$

另外，H_2O_2 还能将黑色的 PbS 氧化成白色的 $PbSO_4$：

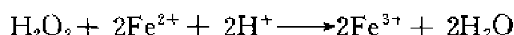


$$4H_2O_2 + PbS \longrightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

表现 H_2O_2 氧化性的反应还有：



$$H_2O_2 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O$$



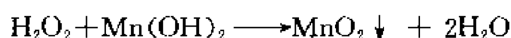
$$H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

在碱性介质中，H_2O_2 的氧化性虽不如在酸性溶液中强，但与还原性较强的亚铬酸钠 $NaCrO_2$ 等反应时，仍表现出一定的氧化性：



$$3H_2O_2 + 2NaCrO_2 + 2NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 4H_2O$$

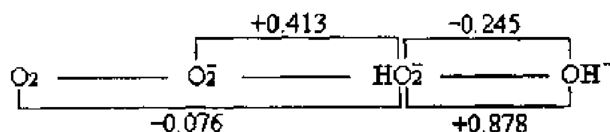
深绿色　　　　黄色



$$H_2O_2 + Mn(OH)_2 \longrightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2O$$

白色　　　棕黑色

碱性溶液中 $\varphi_B^\ominus$ (V)：



H_2O_2 最常用作氧化剂，用于毛、丝织物和油画的漂白，也可用于消毒杀菌。纯的 H_2O_2 还可用作火箭燃料的氧化剂。它作为氧化剂的最大优点是不会给反应体系带来杂质，它的还原产物是 H_2O。

要注意，质量分数大于 30%以上的 H_2O_2 水溶液会灼伤皮肤。

②H_2O_2 的还原性

在碱性溶液中，H_2O_2 是一种中等强度的还原剂，工业上常用 H_2O_2 的还原性来除氯，因为它不会给反应体系带来杂质：



$$H_2O_2 + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + 2H^+ + O_2\uparrow$$

在酸性溶液中，H_2O_2 虽然是一种强氧化剂，但若遇到比它更强的氧化剂(如 $KMnO_4$)时，H_2O_2 也会表现出还原性。

在酸性介质中：



$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

在中性或弱碱性介质中：



$$3H_2O_2 + 2MnO_4^- \longrightarrow 2MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 2OH^- + 2H_2O$$

③H_2O_2 的不稳定性

H_2O_2 在低温和高纯度时还比较稳定，但若受热到 426K(153℃以上)时便会猛烈分解，它的分解反应就是它的歧化反应：



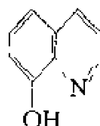
$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

能加速 H_2O_2 分解速度的因素还有：

(a)H_2O_2 在碱性介质中的分解速度比在酸性介质中快。

(b)杂质的存在，如重金属离子 Fe^{3+}、Cr^{3+} 等都能大大加速 H_2O_2 的分解。

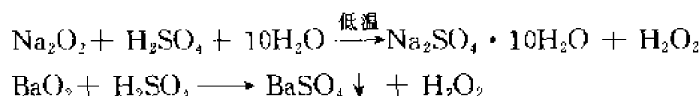
(c)波长为 320～380nm 的光(紫外光)也能促进 H_2O_2 的分解。

针对会加速 H_2O_2 分解的热、介质、重金属离子和光四大因素，为了阻止 H_2O_2 的分解，一般常把 H_2O_2 装在棕色瓶中放在阴凉处保存，有时还加入一些稳定剂，如微量的锡酸钠 Na_2SnO_3、焦磷酸钠 $Na_4P_2O_7$ 或 8-羟基喹啉  等来抑制所含杂质的催化分解作用。

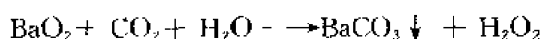
3. 过氧化氢的制备

实验室制备 H_2O_2 的方法有：

①用稀硫酸与过氧化物反应来制取 H_2O_2，例如：



$$Na_2O_2 + H_2SO_4 + 10H_2O \xrightarrow{\text{低温}} Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + H_2O_2$$



$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

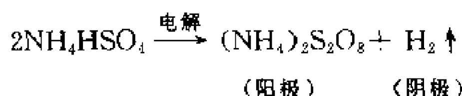
②通 CO_2 气体于 BaO_2 溶液中：

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O_2$$

工业制备 H_2O_2 的方法有：

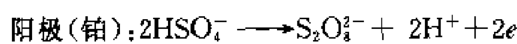
①电解-水解法

以铂片作电极，通直流电电解硫酸氢铵的饱和溶液，得到过二硫酸铵：

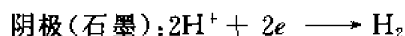


$$2NH_4HSO_4 \xrightarrow{\text{电解}} (NH_4)_2S_2O_8 + H_2\uparrow$$

（阳极）　　（阴极）

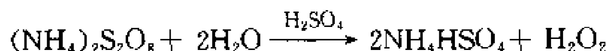


阳极(铂)：$2HSO_4^- \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e$



阴极(石墨)：$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

然后加入适量的 H_2SO_4 以水解过二硫酸铵即得 H_2O_2：

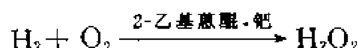


$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2NH_4HSO_4 + H_2O_2$$

生成的硫酸氢铵可循环使用。

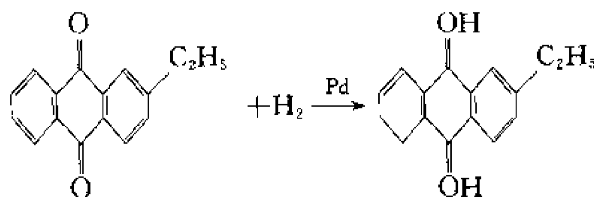
②乙基蒽醌法

以 2-乙基蒽醌和钯(或镍)为催化剂，由 H_2 和 O_2 直接化合生成 H_2O_2：

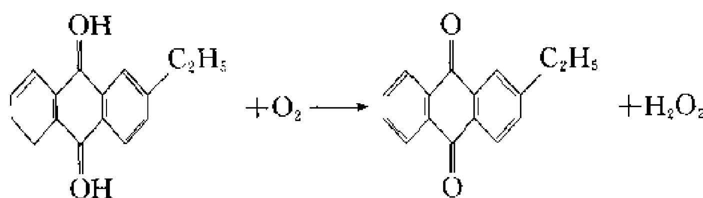


$$H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{2-乙基蒽醌·钯}} H_2O_2$$

在此过程中，在钯催化下，2-乙基蒽醌被 H_2 还原为 2-乙基蒽醇：



而 2-乙基蒽醇又被 O_2 氧化生成原来的 2-乙基蒽醌和 H_2O_2：

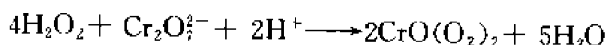


2-乙基蒽醌可循环使用。

上述两种方法所得 H_2O_2 仅为稀溶液，减压蒸馏，可得质量分数为 20%～30%的 H_2O_2 溶液，在减压下进一步分级蒸馏，H_2O_2 浓度可高达 98%，再冷冻，可得纯 H_2O_2 晶体。

4. 过氧化氢的鉴定

在酸性溶液中，H_2O_2 能使重铬酸盐生成二过氧合铬的氧化物 $CrO(O_2)_2$，这是高氧化态（+6 氧化态）铬形成的过氧基配位化合物：



$$4H_2O_2 + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 2CrO(O_2)_2 + 5H_2O$$

$CrO(O_2)_2$ 在乙醚中较稳定，在乙醚层中形成的蓝色化合物的化学式是 $[CrO(O_2)_2((C_2H_5)_2O)]$。

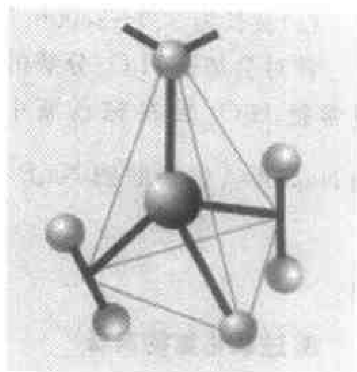


图9.13 $[CrO(O_2)_2((C_2H_5)_2O)]$ 的结构图

在 Cr(Ⅵ)周围有四个配位体呈四面体排布，过氧基配体的 O—O 轴面对着中心原子铬（图 9.13）。过氧基离子 O_2^{2-} 是一种 π 配位体。

此反应可用来检验 H_2O_2 的存在。

§9.3 硫

9.3.1 硫的发现简史

硫在远古时代就被人们所知晓而使用了。硫在自然界中可以单质状态存在，每次火山爆发都会把地下大量的硫带到地面。硫还和多种金属产生硫化物和各种硫酸盐，广泛存在于自然界中。单质硫具有鲜明的橙黄色，燃烧时产生强烈的臭味。金属硫化物矿在煅烧过程中，或者落进古代人们的篝火中时，同样会产生硫在燃烧时所产生的气味。在西方，古代人们认为硫燃烧所形成的浓厚的烟和强烈的臭味能够驱除魔鬼。在古罗马，人们用硫燃烧产生的二氧化硫清扫消毒住屋或漂白布匹。在庞贝城的发掘中，发现一幅画，画中有一个盛有硫的铁盘，在铁盘的上面是悬吊物体的装置。我们的祖先首先用硫来制造火药。火药是我国古代的四大发明之一，当时的火药是硫磺、硝石和木炭的混合物。

在 1776 年，法国化学家拉瓦锡首先确定了硫的不可分割性，认为它是一种元素。它的拉丁名称为 Sulphur，传说这来自印度的梵文 sulvere，原意为鲜黄色。硫的英文名称为 Sulfur，元素符号为 S。

硫在地壳中的含量为 0.045%，是一种分布较广的元素。它在自然界中以两种形态出现——单质硫和化合态硫。天然的硫化合物包括金属硫化物、硫酸盐和有机硫化合物三大类。最重要的硫化物矿是黄铁矿 FeS_2，它是制造硫酸的重要原料。其次是黄铜矿 $CuFeS_2$、方铅矿 PbS、闪锌矿 ZnS 等。硫酸盐矿以石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 为最丰富。有机硫化合物除了存在于煤和石油等沉积物中外，还广泛地存在于生物体的蛋白质、氨基酸中。单质硫主要存在于火山附近。

9.3.2 单质硫

1. 同素异形体

单质硫有多种同素异形体，其中最常见的是斜方硫（图 9.14）和单斜硫（图 9.15）。

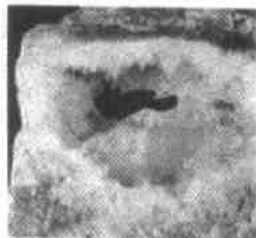


图 9.14 斜方硫

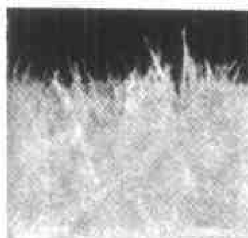
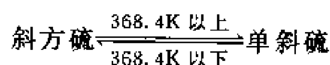


图 9.15 单斜硫

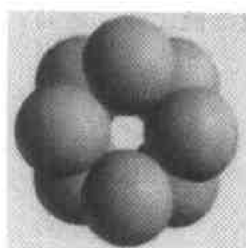
斜方硫亦称为菱形硫或 α-硫，单斜硫又叫 β-硫。斜方硫在 368.4K 以下稳定，单斜硫在 368.4K 以上稳定。368.4K 是这两种变体的转变温度，在这个温度时这两种变体处于平衡状态：



$$\text{斜方硫} \underset{368.4\text{K 以下}}{\overset{368.4\text{K 以上}}{\rightleftharpoons}} \text{单斜硫}$$

斜方硫是室温下唯一稳定的硫的存在形式，所有其他形式的硫在放置时都会转变成晶体的斜方硫。

斜方硫和单斜硫都易溶于 CS_2 中，都是由 S_8 环状分子（皇冠构型，图 9.16）组成的。在这个环状分子中，每个 S 原子采取 sp^3 杂化态，与另外两个硫原子形成共价单键相联结。在此构型中，键长是 206pm，内键角为 108°，两个面之间的夹角为 98°。



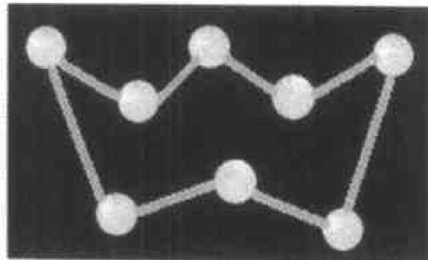


图 9.16 S_8 环状分子（皇冠构型）

2. 物理性质

硫为黄色晶状固体，熔点为 385.8K（斜方硫）和 392K（单斜硫），沸点 717.6K，密度为 $2.06\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$（斜方硫）和 $1.99\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$（单斜硫）。它的导热性和导电性都很差，性松脆，不溶于水，能溶于 CS_2 中。从 CS_2 中再结晶，可以得到纯度很高的晶状硫。

硫在熔化时，S_8 环状分子破裂并发生聚合作用，形成很长的硫链。此时液态硫的颜色变深，粘度增加。温度高于 563K 时，长硫链就会断裂成较小的短链分子，所以粘度下降。当温度达到 717.6K 时，硫开始沸腾并变成蒸气，蒸气中有 S_8、S_6、S_4、S_2 等分子存在。在 1 473K 以上时，硫蒸气离解成 S 原子。

若把熔融的硫急速倾入冷水中，缠绕在一起的长链状的硫被固定下来，成为能拉伸的弹性硫。但放置后，弹性硫会逐渐转变成晶状硫。弹性硫与晶状硫的不同之处在于：晶状硫能溶解在 CS_2 中，而弹性硫只能部分溶解。

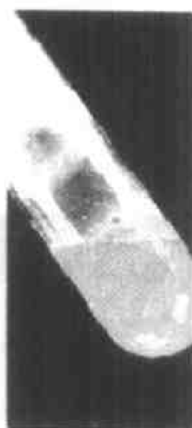


图 9.17 熔融的硫

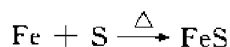


图 9.18 弹性硫

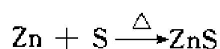
3. 化学性质

硫能形成氧化态为−2、+6、+4、+2、+1 的化合物，−2 价的硫具有较强的还原性，+6 价的硫只有氧化性，+4 价的硫既具有氧化性也有还原性。硫是一个很活泼的元素，表现在以下几个方面。

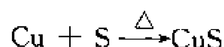
①除金、铂外，硫几乎能与所有的金属直接加热化合，生成金属硫化物。例如：



$$Fe + S \xrightarrow{\triangle} FeS$$

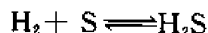


$$Zn + S \xrightarrow{\triangle} ZnS$$

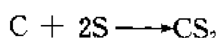


$$Cu + S \xrightarrow{\triangle} CuS$$

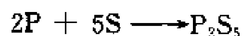
②除稀有气体、碘、分子氮以外，硫与所有的非金属一般都能化合。例如：



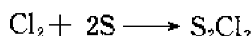
$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$$



$$C + 2S \longrightarrow CS_2$$



$$2P + 5S \longrightarrow P_2S_5$$



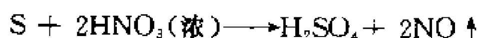
$$Cl_2 + 2S \longrightarrow S_2Cl_2$$

③硫能溶解在苛性钠溶液中：



$$6S + 6NaOH \longrightarrow 2Na_2S_2 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

④硫能被浓硝酸氧化成硫酸：

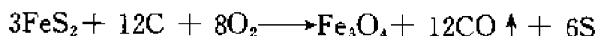


$$S + 2HNO_3(浓) \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO\uparrow$$

4. 制备方法

①从黄铁矿提取硫

其反应式如下：



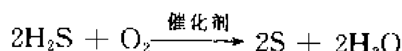
$$3FeS_2 + 12C + 8O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 12CO\uparrow + 6S$$

②弗拉施法提取硫

用过热水蒸气加热含硫的矿石，使硫熔化，再利用热空气(2～2.5 MPa)将液态硫压到地表，硫的纯度可达 99.5%。

③改良的克劳斯法制备硫

将 H_2S 催化氧化是制备单质硫的重要途径：

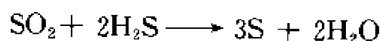


$$2H_2S + O_2 \xrightarrow{催化剂} 2S + 2H_2O$$

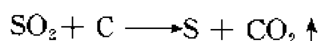
原料来源于天然气和各种工业气体中所含的 H_2S，催化剂是多孔的氧化铝、三氧化二铁或活性炭。

④其他方法

以冶炼硫化物矿时所产生的 SO_2 为原料，也可以制得单质硫：



$$SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 3S + 2H_2O$$



$$SO_2 + C \longrightarrow S + CO_2\uparrow$$

将粗硫蒸馏，可以得到更纯净的硫。硫蒸气冷却后形成细微结晶的粉状硫，叫做硫华。

9.3.3 硫的成键特征

S 原子的价电子层结构为 $3s^23p^4$，还有可以利用的空 $3d$ 轨道，因此 S 在形成化合物时有如下的价键特征。

1. 形成离子键

S 原子可以从电负性较小的原子接受 2 个电子，形成 S^{2-} 离子，生成离子型硫化物。例如 Na_2S、CaS、$(NH_4)_2S$ 等。

2. 形成共价键

S 原子可以与电负性相近的原子形成共价键，另外，它的 $3s$ 和 $3p$ 中的成对电子可以拆开进入它的 $3d$ 空轨道，然后参加成键。根据 S 原子采取的不同杂化态，可以分成五种情况：

① sp 杂化

S 原子 sp 杂化，生成 1 个 σ 键，1 个 π 键，有 2 对孤电子对，分子构型为直线形。S 的氧化数为+2，例如 CS_2。

在二硫化碳 CS_2 分子中，2 个 S 原子与 C 之间除各生成 1 个 σ 键外，还生成了两个互相垂直的 π 键，所以在 CS_2 中，C 与 S 之间相当于双键。



图 9.19 CS_2 分子结构

② sp^2 杂化

S 原子 sp^2 杂化有两种情况：

(a) 生成 2 个 σ 键，2 个 π 键，1 对孤电子对，分子构型为 V 形。S 的氧化数为+4，例如 SO_2。

在 SO_2 分子中，除生成 2 个 σ 键外，还生成了一个三中心四电子的 π 键。由于 S 原子上 1 对孤电子对对成键电子对产生排斥，结果使分子弯曲，∠OSO 为 119.5°，键长为 143pm。



图 9.20 SO_2 分子结构

(b) 生成 3 个 σ 键，3 个 π 键，分子构型为平面三角形，S 的氧化数为+6，例如气态的 SO_3 分子。

在 SO_3 分子中，S 的 $3s$ 与 $3p$ 中成对的电子拆开，跃迁到空的 $3d$ 轨道中去，S 与 3 个 O 原子除生成 3 个 σ 键外，还生成了 3 个 π 键，分子呈平面三角形。

③ sp^3 杂化

S 原子 sp^3 杂化有三种情况：

(a) 生成 2 个 σ 键，2 对孤电子对，分子构型为 V 形。S 的氧化数为+2 或-2，例如 H_2S、SCl_2。

(b) 生成 3 个 σ 键，1 个 π 键，1 对孤电子对，分子构型为三角锥形，S 的氧化数为+4，例如

$SOCl_2$。

在氯化亚硫酰 $SOCl_2$ 分子中，S 的 1 对 p 成对电子拆开，跃迁到 $3d$ 轨道中去，S 与 2 个 Cl、1 个 O，除生成 3 个 σ 键外，跃迁到 $3d$ 轨道上去的这个电子与 O 的 1 个成单电子形成 π 键，所以 S 和 O 之间是双键。

(c)生成 4 个 σ 键，2 个 π 键，分子构型为四面体形，S 的氧化数为 +6，例如 SO_4^{2-}、SO_2Cl_2。

④sp^3d 杂化

S 原子 sp^3d 杂化，生成 4 个 σ 键，1 对孤电子对，分子构型为变形四面体，S 的氧化数为 +4，例如 SF_4、SCl_4。

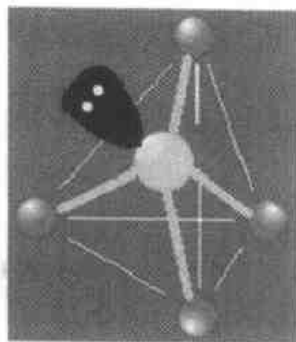


图 9.21 分子构型为变形四面体的 SF_4

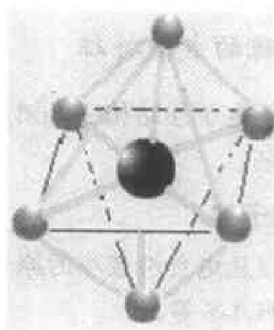


图 9.22 分子构型为正八面体的 SF_6

⑤sp^3d^2 杂化

S 原子 sp^3d^2 杂化，生成 6 个 σ 键，分子构型为正八面体，S 的氧化数为 +6，例如 SF_6、S_2F_{10}。

3. 形成多硫链

从单质 S 的结构特征看，S 有形成长硫链 $-S_n-$ 的习性，因此长硫链也可以成为形成化合物的结构基础。这个特点是其他元素中所少见的。

当长硫链中 S 原子的个数 $n=2$ 时，也可以叫做过硫化物，类似于 O 的过氧化物。例如离子型的过硫化亚铁 FeS_2、过硫化钠 Na_2S_2，共价型的过硫化氢 H_2S_2 以及 S_2Cl_2。在过硫化物中，S 的氧化数为 −1 或 +1。

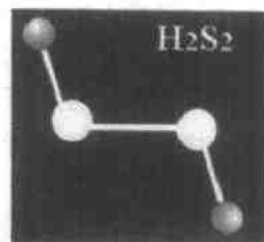


图 9.23 过硫化氢 H_2S_2 的结构

当长硫链中 S 原子的个数 $n \geqslant 2 \sim 6$ 时，还可以生成多硫化氢 H_2S_n（硫烷）、多硫化物 MS_n 和连多硫酸 $H_2S_nO_6$。

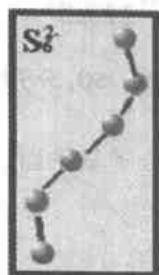


图 9.24 多硫离子的结构

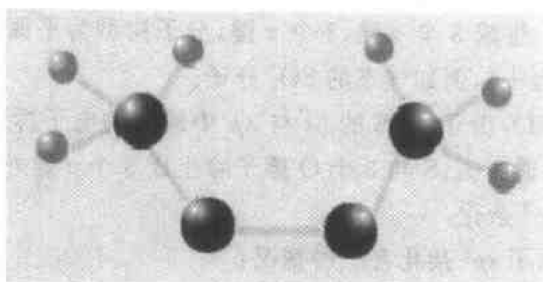


图 9.25 连四硫酸根的结构

9.3.4 硫化氢、硫化物和多硫化物

1. 硫化氢

① 结构特点

S 原子 sp^3 杂化，生成 2 个 σ 键，2 对孤电子对，分子构型为 V 形。S 的氧化数为 -2。

② 物理性质

H_2S 是一种无色有毒的气体，有臭鸡蛋气味，它是一种大气污染物。空气中如果含 0.1% 的 H_2S，就会迅速引起人头疼、晕眩等症状。吸入大量 H_2S 会造成昏迷和死亡。经常与 H_2S 接触会引起嗅觉迟钝、消瘦、头痛等慢性中毒。空气中 H_2S 的允许含量不得超过 $0.01mg \cdot dm^{-3}$。

H_2S 在 213K 时凝聚成液体，187K 时凝固。它在水中的溶解度不大，一般 $1dm^3$ 的水可溶解 $2.6dm^3$ 的 H_2S 气体，浓度约为 $0.1mol \cdot dm^{-3}$。这种溶液叫硫化氢水或氢硫酸。

③ 化学性质

(a) H_2S 的水溶液是个弱酸，它在水中会电离：



$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_1 = 1.3\times10^{-8}$$



$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 7.1\times10^{-15}$$

(b) H_2S 中 S 的氧化数为 -2，处于 S 的最低氧化态，所以 H_2S 的一个重要化学性质是它具有还原性。

从标准电极电势看，无论在酸性或碱性介质中，H_2S 都具有较强的还原性：

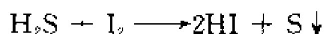


$$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S \qquad \varphi_A^\ominus = 0.14V$$



$$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-} \qquad \varphi_B^\ominus = -0.45V$$

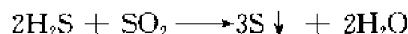
H_2S 能被 I_2、Br_2、O_2、SO_2 等氧化剂氧化成单质 S，甚至氧化成硫酸：



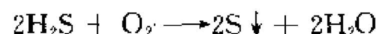
$$H_2S + I_2 \longrightarrow 2HI + S\downarrow$$



$$H_2S + 4Br_2 + 4H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 8HBr$$



$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S\downarrow + 2H_2O$$

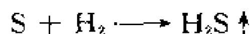


$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2S\downarrow + 2H_2O$$

工业上利用以上四个反应中的后两个反应从工业废气中回收单质硫。

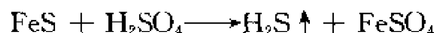
④ 制备方法

(a) 硫蒸气与氢气直接化合：

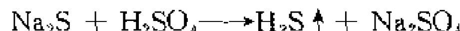


$$S + H_2 \longrightarrow H_2S\uparrow$$

(b) 实验室中用金属硫化物与酸作用制备 H_2S：



$$FeS + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S\uparrow + FeSO_4$$



$$Na_2S + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S\uparrow + Na_2SO_4$$

其中，前一反应可用启普发生器为反应器制备较小量的 H_2S 气体，后一反应适用于制备较大量的 H_2S 气体。

2. 硫化物

① 硫化物的颜色和溶解性

金属硫化物大多数是有颜色难溶于水的固体，只有碱金属和铵的硫化物易溶于水，碱土金属硫化物微溶于水。生成难溶硫化物的元素在周期表中占有一个集中的区域(表 9.7)。

硫化物可以看作是氢硫酸所生成的正盐，在饱和的 H_2S 水溶液中，H^+ 和 S^{2-} 浓度之间的

关系是：

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 9.23\times10^{-22}$$

在酸性溶液中通 H_2S，溶液中$[H^+]$浓度大，$[S^{2-}]$浓度低，所以只能沉淀出溶度积小的金属硫化物。而在碱性溶液中通 H_2S，溶液中$[H^+]$浓度小，$[S^{2-}]$浓度高，可以将多种金属离子沉淀成硫化物。因此，控制适当的酸度，利用 H_2S 能将溶液中的不同金属离子按组分离。这是在定性分析化学中用 H_2S 来分离溶液中阳离子的理论基础。

表 9.7　难溶硫化物在周期表中的位置

ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA
		FeS			CuS	ZnS	Ga_2S_3	GeS_2	As_2S_5
	MnS	Fe_2S_3	CoS	NiS	Cu_2S			GeS	As_2S_3
MoS_3	Tc_2S_7	RuS_2	RhS_2	PdS	Ag_2S	CdS	In_2S_3	SnS_2	Sb_2S_5
						HgS		SnS	Sb_2S_3
WS_3	Re_2S_7	OsS_2	IrS_2	PtS	Au_2S	Hg_2S	Tl_2S	PbS	Bi_2S_3

表 9.8　硫化物的颜色和溶解性

名　称	化学式	颜色	在水中	稀酸中	溶度积 K_{sp}
硫化钠	Na_2S	白色	易溶	易溶	—
硫化锰	MnS	肉红色	不溶	易溶	1.4×10^{-13}
硫化亚铁	FeS	黑色	不溶	易溶	3.7×10^{-18}
硫化锌	ZnS	白色	不溶	易溶	1.2×10^{-22}
硫化镍	β-NiS	黑色	不溶	—	1.0×10^{-24}
硫化钴	β-CoS	黑色	不溶	—	2.0×10^{-25}
硫化亚锡	SnS	褐色	不溶	不溶	1.2×10^{-25}
硫化镉	CdS	黄色	不溶	不溶	3.6×10^{-27}
硫化铅	PbS	黑色	不溶	不溶	3.4×10^{-28}
硫化铜	CuS	黑色	不溶	不溶	8.5×10^{-36}
硫化铋	Bi_2S_3	黑色	不溶	溶	1.0×10^{-37}
硫化亚汞	Hg_2S	黑色	不溶	—	1.0×10^{-47}
硫化亚铜	Cu_2S	黑色	不溶	—	2.0×10^{-48}
硫化银	Ag_2S	黑色	不溶	不溶	1.6×10^{-49}
硫化汞	HgS	黑色	不溶	不溶	4.0×10^{-53}
硫化锑	Sb_2S_3	桔红色	不溶	不溶	2.9×10^{-59}

② 硫化物的水解

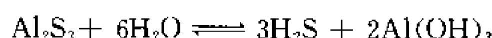
由于氢硫酸是弱酸，所以所有的硫化物无论是易溶的还是难溶的，都会产生一定程度的水解，使溶液显碱性：



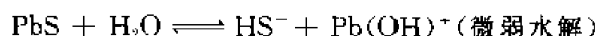
$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH$$



$$2CaS + 2H_2O \rightleftharpoons Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$$



$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 3H_2S + 2Al(OH)_3$$



$$PbS + H_2O \rightleftharpoons HS^- + Pb(OH)^+ \text{（微弱水解）}$$

Na_2S 溶液显强碱性，可作为强碱使用。Al_2S_3 完全水解，难溶的 CuS 和 PbS 有微弱的水解。因此，这些硫化物不能用湿法从溶液中制备。

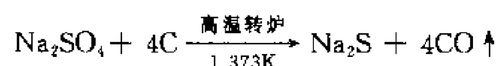
③ 硫化钠和硫化铵

Na_2S 是工业上有较多用途的一种水溶性硫化物，它是一种白色晶状固体，熔点 1 453K，在空气中易潮解。常见商品是它的水合晶体 $Na_2S \cdot 9H_2O$。

$(NH_4)_2S$ 是一种常用的水溶性硫化物试剂，是一种黄色晶体。

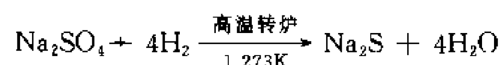
Na_2S 是通过还原天然芒硝来进行大规模工业生产的：

(a) 用煤粉高温还原 Na_2SO_4：



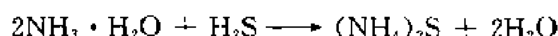
$$Na_2SO_4 + 4C \xrightarrow[1\ 373K]{\text{高温转炉}} Na_2S + 4CO\uparrow$$

(b) 用 H_2 气还原 Na_2SO_4：



$$Na_2SO_4 + 4H_2 \xrightarrow[1\ 273K]{\text{高温转炉}} Na_2S + 4H_2O$$

$(NH_4)_2S$ 是将 H_2S 通入氨水中制备的：

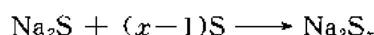


$$2NH_3 \cdot H_2O + H_2S \longrightarrow (NH_4)_2S + 2H_2O$$

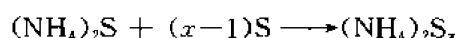
3. 多硫化物

① 多硫化物的生成

Na_2S 或 $(NH_4)_2S$ 的溶液能够溶解单质硫，就好像碘化钾溶液可以溶解单质碘一样，在溶液中生成多硫化物：



$$Na_2S + (x-1)S \longrightarrow Na_2S_x$$



$$(NH_4)_2S + (x-1)S \longrightarrow (NH_4)_2S_x$$

多硫化物溶液一般显黄色，其颜色可随着溶解的硫的增多而加深，最深为红色。

多硫化钠 Na_2S_2 是常用的分析化学试剂，在制革工业中用作原皮的脱毛剂；多硫化钙 CaS_4 在农业上用作杀虫剂。

② 多硫离子的结构

多硫离子具有链状结构，S 原子通过共用电子对相连成硫链。多硫离子 S_4^{2-} 的结构如图9.26所示。

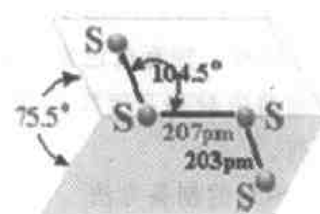


图 9.26　多硫离子 S_4^{2-} 的结构

③ 多硫化物的氧化性

当多硫化物 M_2S_x 中的 $x = 2$ 时，例如 Na_2S_2 或 $(NH_4)_2S_2$，可以叫做过硫化物。过硫化物实际上是过氧化物的同类化合物。

(a) 多硫化物在酸性溶液中很不稳定，容易歧化分解生成 H_2S 和单质 S：



$$S_x^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S + (x-1)S\downarrow$$

(b) 多硫化物是一种硫化试剂，在反应中它向其他反应物提供活性硫而表现出氧化性。例如：



$$SnS + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow (NH_4)_2SnS_3$$



$$As_2S_3 + 3Na_2S_2 \longrightarrow 2Na_3AsS_4 + S$$

多硫化物能将硫化亚锡(Ⅱ)SnS 氧化成硫代锡(Ⅳ)酸盐$(NH_4)_2SnS_3$而溶解，将三硫化二砷(Ⅲ) As_2S_3 氧化成硫代砷(Ⅳ)酸盐而溶解。

9.3.5 硫的氧化物、含氧酸及其盐

1. 硫的氧化物

硫的氧化物有 S_2O、SO、S_2O_3、SO_2、SO_3、S_2O_7、SO_4 等，其中最重要的是 SO_2 和 SO_3。

① 二氧化硫 SO_2

(a) SO_2 的结构特点

SO_2 分子是弯曲形的，S 原子 sp^2 杂化，其中两个杂化轨道与氧成键，另一杂化轨道中有一对孤电子对。∠OSO 为 119.5°，键长为 143pm。

(b) SO_2 的物理性质

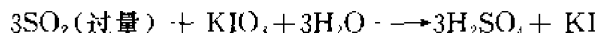
SO_2 是一种无色、有刺激性臭味的气体，比空气重 2.26 倍，它是一种大气污染物。SO_2 的职业性慢性中毒会引起食欲丧失、大便不通和气管炎症。空气中 SO_2 的含量不得超过 0.02mg·dm^{-3}。

SO_2 是极性分子，常压下，263K 就能液化，易溶于水，通常每立方分米水能溶解 $40dm^3$ 的 SO_2，相当于质量分数为 10%的溶液。SO_2 是造成酸雨的主要因素之一。

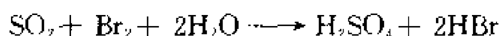
(c) SO_2 的化学性质

SO_2 中 S 的氧化数为+4，所以 SO_2 既有氧化性又有还原性，但还原性是主要的。只有遇到强还原剂时，SO_2 才表现出氧化性。

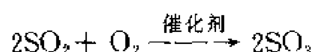
Ⅰ. 还原性



$$3SO_2(过量) + KIO_3 + 3H_2O \longrightarrow 3H_2SO_4 + KI$$

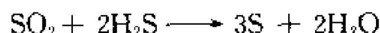


$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

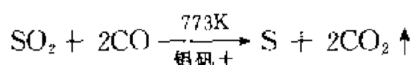


$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{催化剂} 2SO_3$$

Ⅱ. 氧化性



$$SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 3S + 2H_2O$$



$$SO_2 + 2CO \xrightarrow[铝矾土]{773K} S + 2CO_2\uparrow$$

Ⅲ. SO_2 可做配体，以不同的方式与过渡金属生成配合物。

SO_2 能和一些有机色素结合成为无色化合物，因此可用作纸张、草帽等的漂白剂。SO_2 主要用于制造硫酸和亚硫酸盐，还大量用于制造合成洗涤剂、食物和果品的防腐剂、住所和用具的消毒剂。

(d) SO_2 的制备方法

硫在空气中燃烧生成 SO_2：

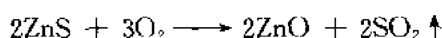


$$S + O_2 \longrightarrow SO_2\uparrow$$

金属硫化物矿灼烧时生成氧化物，同时放出 SO_2：



$$3FeS_2 + 8O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2\uparrow$$



$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

② 三氧化硫 SO_3

(a) SO_3 的结构特点

气态 SO_3 分子构型为平面三角形，S 原子 sp^2 杂化，键角为 120°，S—O 键长 143pm，具有双键特征(S—O 单键长约为 155pm)。

固态的 SO_3 主要以两种形式存在。一种是以 $(SO_3)_n$ 的形式存在(图 9.27)，是石棉形的，结构与石棉相似，是由许多 SO_3 基团通过氧原子互相连结起来的长链，在链中 S—O 键长为 161pm，未共享的 O 与 S 的键长为 141pm。在这种结构形式中，S 原子 sp^3 杂化，除生成 4 个 σ 键外，还生成 2 个 π 键。

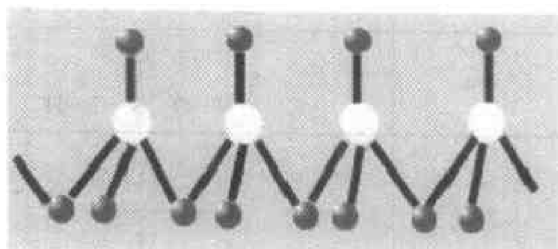


图 9.27　石棉形的 $(SO_3)_n$ 结构

另一种固态 SO_3 是冰状结构的三聚体 $(SO_3)_3$(图 9.28)。三个 S 原子通过 O 原子以单键连结成环状，在这种结构中 S 原子也是 sp^3 杂化。

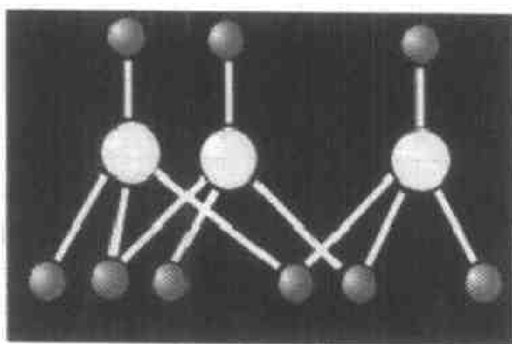


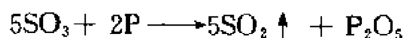
图 9.28　冰状结构的三聚体 $(SO_3)_3$

(b) SO_3 的物理性质

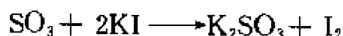
纯净的 SO_3 是无色易挥发的固体，熔点 289.9K，沸点 317.8K，263K 时密度为 $2.29g \cdot cm^{-3}$，293K 时为 $1.92g \cdot cm^{-3}$。

(c) SO_3 的化学性质

SO_3 中 S 原子处于最高氧化态 +6，所以 SO_3 是一种强氧化剂，特别在高温时它能氧化磷、碘化物和铁、锌等金属：



$$5SO_3 + 2P \longrightarrow 5SO_2\uparrow + P_2O_5$$

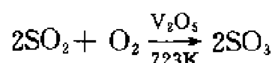


$$SO_3 + 2KI \longrightarrow K_2SO_3 + I_2$$

SO_3 极易吸收水分，在空气中强烈冒烟，溶于水即生成硫酸并放出大量热。

(d) SO_3 的制备方法

SO_3 是通过 SO_2 的催化氧化来制备的，工业上常用的催化剂是 V_2O_5：



$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[723K]{V_2O_5} 2SO_3$$

2. 硫的含氧酸及其盐

① 硫的含氧酸类型

硫能形成种类繁多的含氧酸，一些重要的硫的含氧酸列于表 9.9 中。

表 9.9　硫的各种含氧酸

名　称	化学式	硫的氧化数	结构式	存在形式
次硫酸	H_2SO_2	+2	H—O—S—O—H	盐
连二亚硫酸	$H_2S_2O_4$	+3	H—O—S(=O)—S(=O)—O—H	盐
亚硫酸	H_2SO_3	+4	H—O—S(=O)—O—H	盐和水溶液
硫酸	H_2SO_4	+6	H—O—S(=O)(=O)—O—H	酸和盐
焦硫酸	$H_2S_2O_7$	−6	H—O—S(=O)(=O)—O—S(=O)(=O)—O—H	酸和盐
硫代硫酸	$H_2S_2O_3$	+2	H—O—S(=O)(=S)—O—H	盐
过一硫酸	H_2SO_5	+5	H—O—S(=O)(=O)—O—O—H	酸和盐
过二硫酸	$H_2S_2O_8$	+7	H—O—S(=O)(=O)—O—O—S(=O)(=O)—O—H	酸和盐
连多硫酸	$H_2S_xO_6$ ($x=2\sim6$)	-	H—O—S(=O)(=O)—S—S(=O)(=O)—O—H ($x=3$)	盐

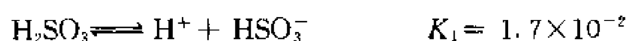
② 亚硫酸及其盐

SO_2 溶于水就生成亚硫酸，亚硫酸只存在于水溶液中，从来也没有得到过游离的纯 H_2SO_3。



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

H_2SO_3 在水溶液中存在下列平衡：



$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad K_1 = 1.7\times10^{-2}$$



$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \qquad K_2 = 6.2\times10^{-8}$$

它是弱的二元酸，可以生成两种盐，即正盐（M_2SO_3）和酸式盐（$MHSO_3$）（M 代表一价金属元素）。

碱金属的亚硫酸盐易溶于水，水解显碱性：

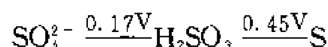


其他金属的正盐均微溶于水，而所有的酸式盐都易溶于水。

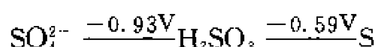
在亚硫酸和它的盐中，硫的氧化数是+4，居中间氧化态，所以亚硫酸及其盐既有氧化性又有还原性，但它们的还原性是主要的。

(a) 亚硫酸及其盐的还原性：从硫的电势图看，亚硫酸盐比亚硫酸具有更强的还原性。在碱性溶液中亚硫酸盐是一种强还原剂。

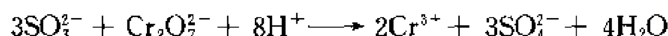
在酸性溶液中：

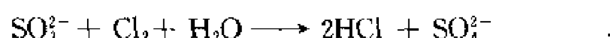


在碱性溶液中：

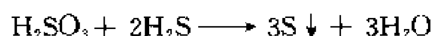


例如：亚硫酸及其盐的溶液能使 MnO_4^- 还原为 Mn^{2+}，使 $Cr_2O_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+}，使 IO_3^- 还原为 I_2 或 I^-，Br_2、Cl_2 被还原为 Br^- 或 Cl^- 等。

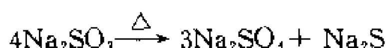




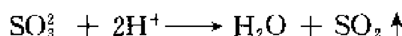
(b) 亚硫酸及其盐的氧化性：亚硫酸及其盐虽然是相当强的还原剂，但也能被比它更强的还原剂（如 H_2S 等）还原成单质硫，而表现出氧化性。例如：

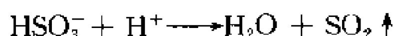


(c) 亚硫酸及其盐的热不稳定性：亚硫酸及其盐受热容易分解，遇到强酸也发生分解。例如亚硫酸盐受热发生歧化反应而分解：

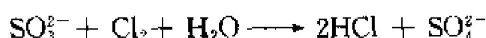


亚硫酸盐遇到强酸即分解放出 SO_2，这是实验室制取少量 SO_2 的一种方法：





(d) 亚硫酸盐的用途：亚硫酸盐有很多实际用途，例如 $Ca(HSO_3)_2$ 大量用于造纸工业，用它溶解木质素来制造纸浆。Na_2SO_3 和 $NaHSO_3$ 大量用于染料工业，用作漂白织物时的去氯剂：



另外，农业上使用 $NaHSO_3$ 作为抑制剂，促使农作物增产。这是因为 $NaHSO_3$ 能抑制植物的光呼吸（消耗能量和营养），从而提高净光合作用。

③ 硫酸及其盐

SO_3 溶于水即生成硫酸并放出大量的热：



H_2SO_4 是一个强的二元酸，在稀溶液中，它的第一步电离是完全的：



第二步电离程度则较低：



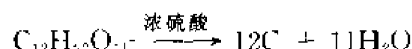
纯 H_2SO_4 是无色油状液体，凝固点为 283.36K，沸点为 611K（质量分数为 98.3%），密度为 $1.854g \cdot cm^{-3}$，相当于浓度为 $18mol \cdot dm^{-3}$。

浓 H_2SO_4 溶于水而产生大量的热，若不小心将水倾入浓 H_2SO_4 中，将会因为产生剧热而

导致爆炸。因此在稀释硫酸时，只能在搅拌过程中把浓硫酸缓慢地倾入水中，绝不能把水倾入浓硫酸中！

(a) 硫酸的强脱水性：硫酸是 SO_3 的水合物，除了 $H_2SO_4(SO_3 \cdot H_2O)$ 和 $H_2S_2O_7(2SO_3 \cdot H_2O)$ 外，它还能生成一系列稳定的水合物，所以浓硫酸有强烈的吸水性。

浓硫酸是工业上和实验室中最常用的干燥剂，用它来干燥氯气、氢气和二氧化碳等气体。它不但能吸收游离的水分，还能从一些有机化合物中夺取与水分子组成相当的氢和氧，使这些有机物碳化。例如，蔗糖或纤维可被浓硫酸脱水：



$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{浓硫酸} 12C + 11H_2O$$

因此，浓硫酸能严重地破坏动植物的组织，如损坏衣服和烧坏皮肤等，使用时必须注意安全。

(b) 硫酸的强氧化性：浓硫酸是一种氧化性酸，加热时氧化性更显著，它可以氧化许多金属和非金属。例如：



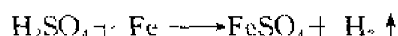
$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$C + 2H_2SO_4 \longrightarrow CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

但金和铂甚至在加热时也不与浓硫酸作用。此外，冷的浓硫酸(93%以上)不和铁、铝等金属作用，这是因为铁、铝在冷浓硫酸中被钝化了，所以可以用铁、铝制的器皿盛放浓硫酸。

稀硫酸具有一般酸类的通性，与浓硫酸的氧化反应不同，稀硫酸的氧化反应是由 H_2SO_4 中的 H^+ 离子引起的。稀硫酸只能与电位顺序在 H 以前的金属(如 Zn、Mg、Fe 等)反应而放出氢气：

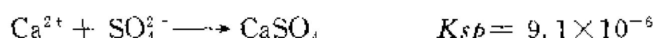


$$H_2SO_4 + Fe \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

硫酸是重要的基本化工原料，常用硫酸的年产量来衡量一个国家的化工生产能力。硫酸大部分消耗在化肥工业中，在石油、冶金等许多工业部门，也要消耗大量的硫酸。

(c) 硫酸盐的溶解性：硫酸盐和水的作用，因阳离子结构特征不同而有不同的表现：

Ⅰ. 在 8 电子外壳阳离子的硫酸盐中，碱金属和 Be^{2+}、Mg^{2+} 的硫酸盐是易溶于水的，其他 +2、+3 价阳离子的硫酸盐是难溶的，这是由于电荷增高，加强了离子间引力而造成的。例如 $CaSO_4$、$BaSO_4$ 难溶于水：



$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow CaSO_4 \qquad Ksp = 9.1\times10^{-6}$$



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4 \qquad Ksp = 1.1\times10^{-10}$$

Ⅱ. 18 电子外壳和不规则电子外壳的低电荷阳离子的硫酸盐，如 $CuSO_4$、$ZnSO_4$、$CdSO_4$ 等易溶于水。主要因为这些阳离子是容易水合的(和水分子相互极化)。

Ⅲ. 较大半径的 18 和 18+2 电子外壳阳离子的硫酸盐，如 Ag_2SO_4、$PbSO_4$、Hg_2SO_4 等是难溶于水的，因为阳离子和 SO_4^{2-} 之间有较强的相互极化作用。



$$2Ag^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2SO_4 \qquad Ksp = 9.1\times10^{-5}$$



$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 \qquad Ksp = 9.1\times10^{-5}$$



$$Hg_2^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow Hg_2SO_4 \qquad Ksp = 9.1\times10^{-6}$$

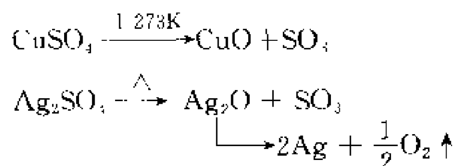
Ⅳ. 除了碱金属和碱土金属硫酸盐外，其他硫酸盐都会有不同程度的水解作用。

(d) 硫酸盐的热稳定性：硫酸盐的热稳定性与相应阳离子的电荷、半径以及最外层的电子构型有关。

活泼金属的硫酸盐在高温下也是稳定的。例如 K_2SO_4、Na_2SO_4、$BaSO_4$ 等硫酸盐较稳定，加热到 1 273K 时也不分解。这是由于这些盐的阳离子具有低的电荷和 8 电子构型，离子极化

作用小。

$CuSO_4$、Ag_2SO_4、$Al_2(SO_4)_3$、$Fe_2(SO_4)_3$、$PbSO_4$ 等，它们的阳离子多是高电荷和 18 电子构型或不规则构型，离子极化作用较强，高温下，阳离子向硫酸根离子争夺氧。因此，这些硫酸盐在高温下一般先分解成金属氧化物和 SO_3，有的则进一步分解为金属：



$$CuSO_4 \xrightarrow{1\,273K} CuO + SO_3$$

$$Ag_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} Ag_2O + SO_3 \longrightarrow 2Ag + \frac{1}{2}O_2\uparrow$$

(e) 硫酸盐的复盐：可溶性硫酸盐从溶液中析出的晶体常带有结晶水，如 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$、$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 等。这些带结晶水的盐通常也称为矾，如 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 称为胆矾或蓝矾，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 称为绿矾，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 称为皓矾等。

多数硫酸盐有形成复盐的趋势。复盐是由两种或两种以上的简单盐类所组成的晶形化合物。常见的复盐有两类：

一类的组成通式是 $M_2^ISO_4 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$，其中 $M^I = NH_4^+$、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+，$M^{II} = Fe^{2+}$、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}。属于这一类的复盐有著名的摩尔盐 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$，镁钾矾 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$。

另一类的组成通式是 $M_2^ISO_4 \cdot M_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$，其中 $M^I =$ 碱金属(Li 除外)、NH_4^+、Tl^+，$M^{III} = Fe^{3+}$、Cr^{3+}、Ga^{3+}、V^{3+}、Co^{3+}。属于这一类的复盐有大家所熟悉的明矾 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$。

在复盐中，两种硫酸盐是同晶形的化合物，只有这类复盐才是真正的矾。

许多硫酸盐都有很重要的用途，例如 $Al_2(SO_4)_3$ 是净水剂、造纸充填剂和媒染剂。胆矾是消毒剂和农药；绿矾是农药和治疗贫血的药剂，也是制造蓝黑墨水的原料；芒硝 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 是重要的化工原料等。

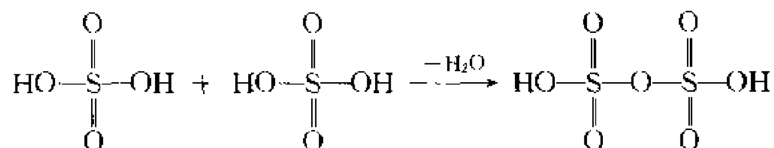
④ 焦硫酸及其盐

焦硫酸是一种无色的晶状固体，熔点 308K。焦硫酸是由等质量的 SO_3 和纯硫酸相化合而成的：

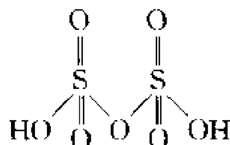


$$H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

焦硫酸也可以看作是由两分子硫酸脱去一分子水所得的产物：

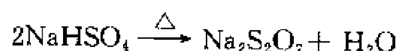


其结构式为：



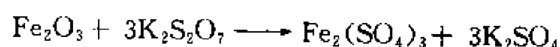
$H_2S_2O_7$ 具有比浓 H_2SO_4 更强的氧化性、吸水性和腐蚀性，它是良好的磺化剂，用于制造某些染料、炸药和有机磺酸化合物。它与水作用又生成硫酸。

将碱金属的酸式硫酸盐加热，可制得焦硫酸盐：

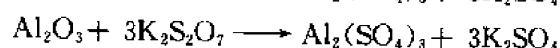


$$2NaHSO_4 \xrightarrow{\triangle} Na_2S_2O_7 + H_2O$$

焦硫酸盐在无机合成中的一个重要用途是与一些难溶的碱性或两性氧化物(如 Fe_2O_3、Al_2O_3、TiO_2 等)共熔,生成可溶性的硫酸盐:



$$Fe_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$



$$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

⑤ 硫代硫酸钠

硫代硫酸 $H_2S_2O_3$ 非常不稳定,但硫代硫酸盐却是相当稳定的。

市售硫代硫酸钠 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$(俗名海波或大苏打)是一种无色透明的晶体,易溶于水,其水溶液显弱碱性。$Na_2S_2O_3$ 在中性或碱性溶液中很稳定,在酸性($pH \leqslant 4.6$)溶液中迅速分解:



$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + S + H_2O + SO_2\uparrow$$

这个反应可以用来鉴定 $S_2O_3^{2-}$ 离子的存在。在制备 $Na_2S_2O_3$ 时,溶液必须控制在碱性范围内,否则将会有硫析出而使产品变黄。

(a) $Na_2S_2O_3$ 的结构特点:$S_2O_3^{2-}$ 离子的结构与 SO_4^{2-} 类似,具有四面体构型(图 9.30)。$S_2O_3^{2-}$ 可以看成是 SO_4^{2-} 中的一个 O 原子被 S 取代后的产物。

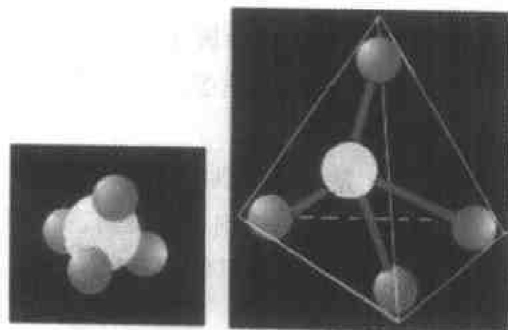


图 9.29 $S_2O_3^{2-}$ 离子的结构

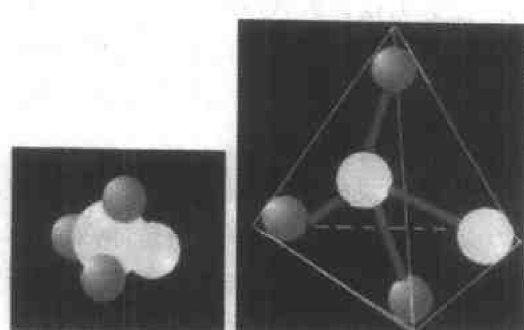
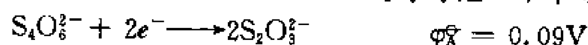


图 9.30 $S_2O_3^{2-}$ 离子的结构

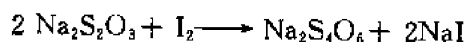
$S_2O_3^{2-}$ 离子中的两个 S 原子的平均氧化数是+2,其中中心 S 原子的氧化数为+6,另一个 S 原子的氧化数为−2。因此,$Na_2S_2O_3$ 具有一定的还原性。

(b) $Na_2S_2O_3$ 的还原性:从标准电极电势值看,$Na_2S_2O_3$ 是一个中等强度的还原剂:

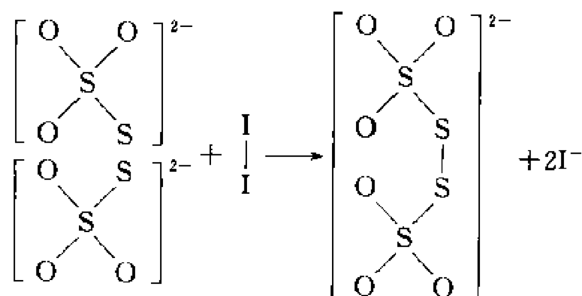


$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2S_2O_3^{2-} \qquad \varphi_A^\ominus = 0.09V$$

Ⅰ. 碘可以将 $Na_2S_2O_3$ 氧化成连四硫酸钠 $Na_2S_4O_6$:



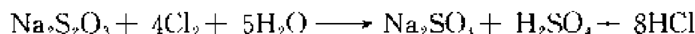
$$2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$



这个反应是容量分析碘量法的基础。

Ⅱ. 较强的氧化剂(如氯、溴等)可以把 $Na_2S_2O_3$ 氧化成硫酸钠,因此在纺织和造纸工业上

常用 $Na_2S_2O_3$ 作脱氯剂：



$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

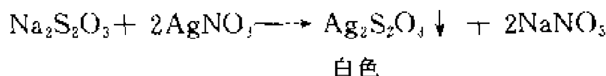
(c) $Na_2S_2O_3$ 的配合性：不溶于水的卤化银 AgX(X=Cl、Br、I)能溶解在 $Na_2S_2O_3$ 溶液中，生成稳定的硫代硫酸银配离子：



$$AgX + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 4Na^+ + X^-$$

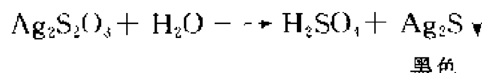
$Na_2S_2O_3$ 用作定影液，就是利用这个反应溶去胶片上未感光的 AgBr。

(d) $Na_2S_2O_3$ 的特征反应：$Na_2S_2O_3$ 溶于水，但重金属的硫代硫酸盐难溶于水并且不太稳定。例如：



$$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 \longrightarrow \underset{\text{白色}}{Ag_2S_2O_3\downarrow} + 2NaNO_3$$

但 $Ag_2S_2O_3$ 沉淀很快变黑：



$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + \underset{\text{黑色}}{Ag_2S\downarrow}$$

这是因为 $S_2O_3^{2-}$ 中的 S^{2-} 与 Ag^+ 生成了溶度积更小的 Ag_2S 沉淀而使 $Ag_2S_2O_3$ 沉淀转化。

(e) $Na_2S_2O_3$ 的制备方法

Ⅰ. 在沸腾的温度下使亚硫酸钠 Na_2SO_3 溶液与 S 粉反应：



$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Ⅱ. 将 Na_2S 和 Na_2CO_3 配成 2∶1 的溶液，然后通入 SO_2 气体：

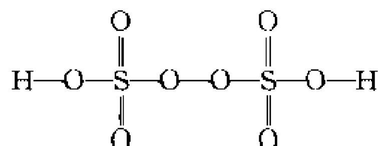


$$2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 \longrightarrow 3Na_2S_2O_3 + CO_2\uparrow$$

在制备 $Na_2S_2O_3$ 时，溶液必须控制在碱性范围内，否则将会有硫析出而使产品变黄。

⑥ 过二硫酸及其盐

过二硫酸可以看成是过氧化氢 H—O—O—H 中 H 原子被亚硫酸氢根 HSO_3^- 取代的产物。若 H—O—O—H 中一个 H 被 HSO_3^- 取代后得 H—O—O—SO_3H，即称为过一硫酸；另一个 H 也被 HSO_3^- 取代后得 HSO_3—O—O—SO_3H，称为过二硫酸。它的结构式为：



在过氧键—O—O—中 O 原子的氧化数为 −1，而不同于其他的 O 原子，其中 S 原子的氧化数仍然是 +6。而在 $H_2S_2O_8$ 分子式中，形式上 S 的氧化数为 +7。过二硫酸是无色晶体，338K 时熔化并分解。

(a)过二硫酸及其盐的强氧化性：所有的过二硫酸及其盐都是强氧化剂，其标准电极电势为：



$$2SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2e^- \qquad \varphi_A^\ominus = +2.01V$$

例如，过二硫酸钾能把铜氧化成硫酸铜：



$$K_2S_2O_8 + Cu \longrightarrow CuSO_4 + K_2SO_4$$

过二硫酸盐在 Ag^+ 的催化作用下能将 Mn^{2+} 氧化成紫红色的 MnO_4^-：



$$5S_2O_8^{2-} + 2Mn^{2+} + 8H_2O \xrightarrow[Ag^+]{} 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

如果没有 Ag^+ 作催化剂，则 $S_2O_8^{2-}$ 只能把 Mn^{2+} 氧化成 $MnO(OH)_2$ 的棕色沉淀：



$$S_2O_8^{2-} + Mn^{2+} + 3H_2O \longrightarrow MnO(OH)_2\downarrow + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

在钢铁分析中，常用过二硫酸铵（或过二硫酸钾）氧化法测定钢中锰的含量。

过二硫酸及其盐作为氧化剂在氧化还原反应过程中，它的过氧链断裂，过氧链中两个O原子的氧化数从－1降到－2，而S的氧化数不变，仍是＋6。

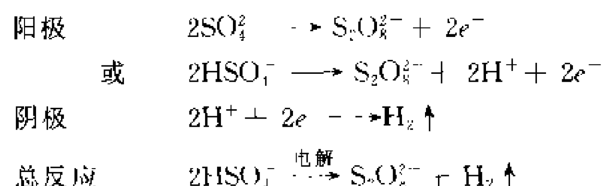
(b) 过二硫酸及其盐的热不稳定性：过二硫酸及其盐均不稳定，加热时容易分解，例如$K_2S_2O_8$受热会放出SO_3和O_2：



$$2K_2S_2O_8 \xrightarrow{\triangle} 2K_2SO_4 + 2SO_3\uparrow + O_2\uparrow$$

(c) 过二硫酸及其盐的制备方法：工业上在用电解法制备过氧化氢的过程中就可以得到过二硫酸或过二硫酸盐。

电解硫酸或硫酸氢铵溶液，在阳极（铂极）上SO_4^{2-}或HSO_4^-被氧化生成$S_2O_8^{2-}$，在阴极上（石墨或铅极）产生氢气：



阳极　　$2SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$

或　　$2HSO_4^- \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^-$

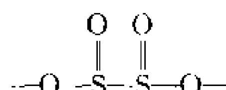
阴极　　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$

总反应　　$2HSO_4^- \xrightarrow{电解} S_2O_8^{2-} + H_2\uparrow$

⑦ 连二亚硫酸钠

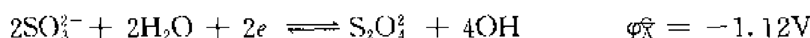
连二亚硫酸钠$Na_2S_2O_4$在工业上称作保险粉，是一种白色粉末状固体。

X光衍射分析表明，在$Na_2S_2O_4$中的$S_2O_4^{2-}$离子是由两个SO^{2-}原子团通过S－S键（键长为239pm）结合而成的，它的结构式如下：



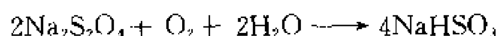
其中S的氧化数为＋3。

(a) $Na_2S_2O_4$的还原性：$Na_2S_2O_4$在碱性介质中是强还原剂：

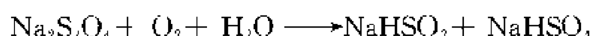


$$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^- \qquad \varphi_B^\ominus = -1.12V$$

它的水溶液在空气中放置，就能被空气中的氧所氧化，生成亚硫酸盐或硫酸盐：



$$2Na_2S_2O_4 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaHSO_3$$



$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O \longrightarrow NaHSO_3 + NaHSO_4$$

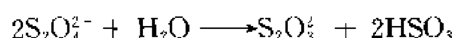
因此，$Na_2S_2O_4$在气体分析中常用来吸收氧气，它还是印染工业中非常重要的还原剂，许多有机染料都能被它还原。它广泛用于染料合成、造纸、食物贮存和医学等部门。

(b) $Na_2S_2O_4$的不稳定性：$Na_2S_2O_4$加热到402K时即分解：



$$2Na_2S_2O_4 \longrightarrow Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + SO_2\uparrow$$

在水溶液中$Na_2S_2O_4$极不稳定，容易歧化分解：



$$2S_2O_4^{2-} + H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2HSO_3^-$$

由硫的不同氧化态的吉布斯自由能图（图9.31）也可以看出这一点。连二亚硫酸位于亚硫酸和硫代硫酸连线的上方，因此它在溶液中不稳定，易歧化。

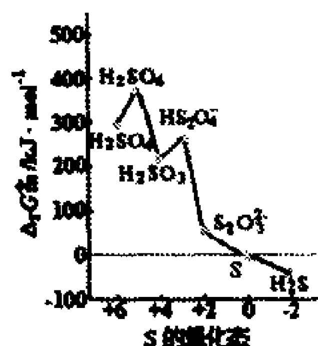
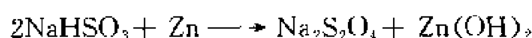
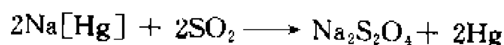


图9.31　硫的不同氧化态的吉布斯自由能图

(c) $Na_2S_2O_4$的制备方法：在没有氧的条件下，用Zn粉还原$NaHSO_3$，或用钠汞齐与干燥的SO_2作用，可以得到$Na_2S_2O_4$：



$$2NaHSO_3 + Zn \longrightarrow Na_2S_2O_4 + Zn(OH)_2$$

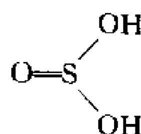


$$2Na[Hg] + 2SO_2 \longrightarrow Na_2S_2O_4 + 2Hg$$

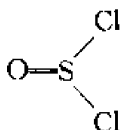
9.3.6 硫的酰卤化物和卤化物

1. 硫的酰卤化物

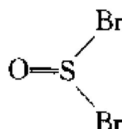
含氧酸中的羟基被卤素取代后的衍生物叫做酰卤或卤化酰。例如 H_2SO_3 和 H_2SO_4 的卤素衍生物有：



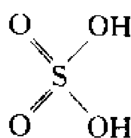
亚硫酸



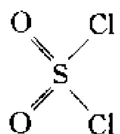
亚硫酰氯
或称氯化亚硫酰



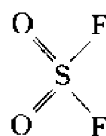
溴化亚硫酰



硫酸

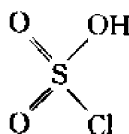


硫酰氯
或称氯化硫酰

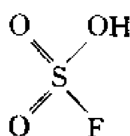


氟化硫酰

如果 H_2SO_4 中仅有一个羟基被卤素取代，则其产物叫做卤磺酸：



氯磺酸



氟磺酸

在这些化合物中以氯的衍生物较为重要，主要用于有机合成中。

① 氯化亚硫酰

$SOCl_2$ 是白色透明液体，在 $SOCl_2$ 分子中 S 原子 sp^3 杂化，在 S 原子上保留有一对孤电子对，分子构型为三角锥形，如图 9.32 所示。

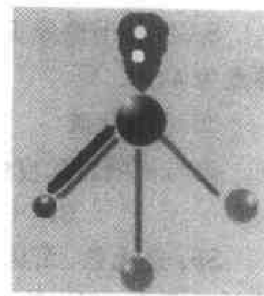


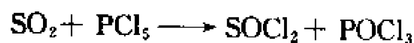
图 9.32 $SOCl_2$ 分子构型

$SOCl_2$ 在水中猛烈水解生成 HCl 并放出 SO_2：



$$SOCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_2\uparrow + 2HCl$$

用 SO_2 和 PCl_5 反应就可以制备出 $SOCl_2$：

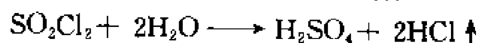


$$SO_2 + PCl_5 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

② 氯化硫酰

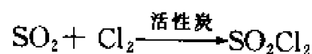
SO_2Cl_2 是一种无色发烟的液体，在 SO_2Cl_2 分子中 S 原子 sp^3 杂化，分子构型为四面体型。

SO_2Cl_2 在水中也猛烈水解生成 H_2SO_4 并放出 HCl 气体：



$$SO_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

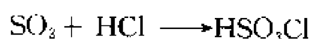
将 SO_2 和氯气通过催化剂（樟脑或活性炭）反应，就能化合生成 SO_2Cl_2：



$$SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{活性炭}} SO_2Cl_2$$

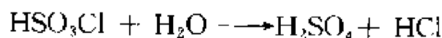
③ 氯磺酸

HSO_3Cl 是一种无色液体，它是用干燥的 HCl 气体与发烟硫酸作用生成的：



$$SO_3 + HCl \longrightarrow HSO_3Cl$$

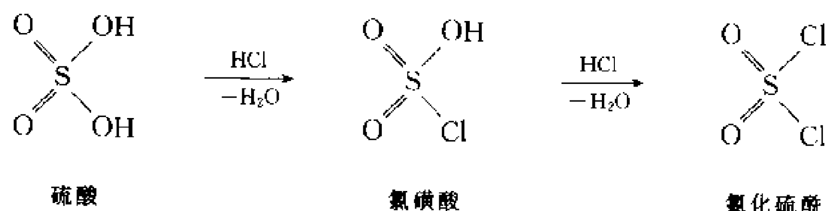
HSO_3Cl 遇水发生爆炸性水解：



$$HSO_3Cl + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl$$

HSO_3Cl 主要用于有机化合物的磺化反应中。

氯磺酸、氯化硫酰和硫酸在结构上的关系如下：

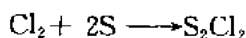


2. 硫的卤化物

硫可以和卤素直接化合生成多种硫卤化物，例如 S_2Cl_2、S_2F_2、SCl_2、SF_4、SF_6、S_2F_1 等等，在这些化合物中，S 原子显正氧化态，最低是+1，如 S_2Cl_2、S_2F_2；最高是+6，如 SF_6。显+4 和+6 氧化态时，S 原子需要用 $3d$ 轨道成键，所以这些化合物是含有 d 轨道的杂化结构。硫的各种卤化物都是低熔点、低沸点的共价型化合物。

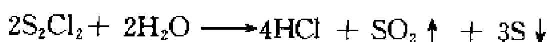
① 二氯化二硫

将干燥氯气通入熔融的硫中可制得 S_2Cl_2：



$$Cl_2 + 2S \longrightarrow S_2Cl_2$$

S_2Cl_2 是一种橙黄色有恶臭的液体，遇水很容易水解：



$$2S_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HCl + SO_2\uparrow + 3S\downarrow$$

它的结构式是 Cl—S—S—Cl，其中每个 S 原子具有 2 个共价单键，其氧化数为+1。

S_2Cl_2 用于橡胶工业，作为硫化剂。它的熔点为 193K，沸点为 411K。

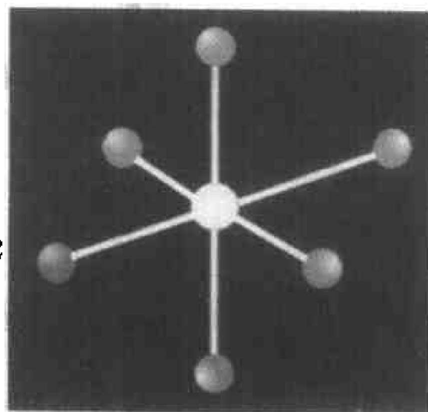
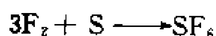


图 9.33 SF_6 分子构型

② 六氟化硫

硫与氟激烈反应生成 SF_6：



$$3F_2 + S \longrightarrow SF_6$$

SF_6 是无色、无臭的气体，它的特点是有极高的化学惰性，不与水、酸反应，甚至与熔融的碱也不反应。SF_6 的不活泼性主要是因为 S—F 键的强度较大；SF_6 分子构型为正八面体结构（图 9.33），对称性强；中心 S 原子的配位数为 6，达到饱和状态等因素造成的。

SF_6 的熔点为 222.5K，沸点为 337K。它的主要用途是在高压发电机或其他高压电器设备中用作优良的绝缘气体。在变压器油中，它可以增强变压器油的电绝缘性。

§9.4 硒

1818 年，瑞典化学家贝采里乌斯(Berzelius J. J.，1779～1848)在用法龙镇产的黄铁矿制取硫酸时，在铅室的底部发现了一种凝结出来的红色粉末。开始，他用吹管分析法鉴定这种物质时，把这种红色粉末误认为碲。后来经过进一步提炼与分析，贝采里乌斯确认这种红色粉末是一种新元素，它的性质介于硫和碲之间。他把这种新元素命名为 Selenium，含义是月亮(Se-

lene)，表明这种元素的性质与碲相似。因为碲的英文名称是 Tellurium，含义是地球。因此，硒和碲是姊妹元素。Selenium 的中译名为硒，元素符号为 Se。

§9.5 碲

1782 年，奥地利化学家缪勒（Müller F. J.，1740～1825）从含金的白色矿石中提取出一种貌似金属的物质，他认为是一种新元素，但他未能确定它是一种什么元素，只能证明它不是已经发现的锑。

1798 年，德国矿物学家克拉普罗特（Klaproth M. H.，1783～1835）从金矿石中分离出这种元素，证明这是一种新元素，并正式把这一新元素命名为 Tellurium。该词源自拉丁语，系“地球”的意思。Tellurium 的中译名为碲，元素符号为 Te。

§9.6 钋

钋是门捷列夫在 1891 年曾预言过的相对原子质量为 212 的“类碲”。1898 年，居里夫妇（Curie P.，1898～1906；Curie M.，1867～1934）用硫化物沉淀法自沥青铀矿中分离出一种放射性比铀大 400 倍的新元素。后来他们又用铋片浸在沥青铀矿溶液中，新元素就析在铋片上，它与铋的化学性质相似。居里夫人为了纪念她的祖国波兰（拉丁文 polonia，英文 Poland），把这种新元素命名为钋，元素符号为 Po。

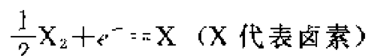
第 10 章　ⅦA 族元素

§10.1　ⅦA 族元素通性

第ⅦA 族包括氟、氯、溴、碘和砹五种元素，总称为卤素。“卤素”在希腊文中为“成盐元素”的意思，因这些元素是典型的非金属，所以它们都能与典型的金属——碱金属化合生成典型的盐。

卤素中的最后一个元素砹是放射性元素。在自然界中，砹仅以微量而短暂地存在于镭、锕或钍的蜕变产物中。

卤素原子的价电子层结构为 ns^2np^5，与相应的稀有气体 8 电子稳定结构相比，它仅缺少 1 个电子，因此，卤素原子都极易获得 1 个电子而成为氧化数为－1 的稳定离子：



$$\frac{1}{2}X_2 + e^- = X^- \quad (\text{X 代表卤素})$$

所以卤素都有一个共同的氧化数，即－1。

除 F 以外，Cl、Br、I 原子的价电子层中都有空的 d 轨道。当它们与电负性更大的原子相化合时，它们的空的 nd 轨道都可以参与成键，而原来成对的 s 电子和 p 电子可以拆开进入 nd 空轨道，所以 Cl、Br、I 可以表现出更高的氧化态，它们的最高氧化数为＋7，与它们的族数相一致。卤素除－1 氧化态外，其他氧化态的化合物都可以作为氧化剂，除－1、＋7 氧化态外，都可以发生歧化反应。

卤素的原子半径随原子序数增加而依次增大，但与同周期元素相比，卤素的原子半径最小，因此卤素都有比较大的电负性。氟的电负性最大，因此氟具有最强的氧化性。

由表 10.1 中数据可以看出，按 Cl—Br—I 的顺序，电子亲合势随原子半径的增大而减小，F 应该有最大的电子亲合势。但 F 的电子亲合势并非最大，它反而比 Cl 的小。造成这种反常现象的原因是什么呢？这是因为 F 原子的半径特别小，其电子云密度特别大，当它接受一个电子形成负离子时，由于电子间的互相排斥而使放出的能量减少。而 Cl 原子半径较大，接受电子时，相互之间的排斥力较小，所以电子亲合势反而比 F 的大。

另外，卤素的第一电离势都比较大，说明它们失去电子的倾向比较小。

卤素分子是双原子分子，卤素分子的离解能(即 X—X 键能)随着卤素原子序数和原子半径的依次增大而减小，但 F_2 分子反常，具有较低的离解能。其原因主要是因为 F 的原子半径特别小，孤电子对之间有较大的排斥作用。

在常温下，氟和氯是气体，溴是易挥发的液体，碘为固体。

气态卤素单质的颜色随着相对分子质量的增大，按 F、Cl、Br、I 的顺序，依浅黄色→黄绿色→红棕色→紫色对应排布。这样由浅而深的颜色变化，可以根据卤素原子价电子能量的高低以及气态卤素单质的吸收光谱来解释。

物质的颜色通常是由于物质对不同波长的光具有选择吸收作用而产生的。在卤素中，从氟

到碘外层电子离核越来越远，相应的外层电子更易被激发，消耗于激发外层电子所需要的能量就减少，所以对可见光中波长较长、能量较低的那部分光的吸收率也会逐渐增大。因此碘主要吸收可见光中能量较低、波长较长的那部分光，而显示出波长较短的那部分光的复合色；氟主要吸收能量较高、波长较短的那部分光，而显示出波长较长的那部分光的复合颜色——黄色。

卤素单质为非极性分子，它们在水中的溶解度不大，它们在有机溶剂中的溶解度比在水中的溶解度大得多。例如 Br_2 在 CCl_4 中生成的溶液，随浓度不同显现从黄到棕红的颜色，I_2 在 CCl_4 中生成紫色溶液。利用卤素单质在有机溶剂中的易溶性，可以把它们从有机溶剂中萃取出来。

由卤素的标准电极电势可知，卤素单质都是强氧化剂。随着原子半径的增大，卤素单质的氧化能力依次减弱。

表 10.1 卤素的性质

性质 \ 名称	氟	氯	溴	碘
元素符号	F	Cl	Br	I
原子序号	9	17	35	53
相对原子质量	18.998	35.453	79.904	126.905
价电子层结构	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
主要氧化数	−1，0	−1，0，+1，+3，+4，+5，+7	−1，0，+1，+3，+4，+5，+7	−1，0，+1，+3，+4，+5，+7
共价半径(pm)	71	99	114	133
X^-离子半径(pm)	136	181	195	216
电子亲合势($kJ \cdot mol^{-1}$)	322	348.7	324.5	295
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	1 681	1 251	1 140	1 008
X^-离子水合热($kJ \cdot mol^{-1}$)	−515	−381	−347	−305
X—X 键能($kJ \cdot mol^{-1}$)	155	240	190	149
电负性(鲍林标度)	3.98	3.16	2.96	2.66
物态(298K，100kPa)	气体	气体	液体	固体
单质颜色	淡黄色	黄绿色	红棕色	紫黑色
在水中的溶解度($mol \cdot dm^{-3}$)	反应	0.09	0.21	0.0013
标准电极电势 $\varphi^\ominus_X$ (V) $X_2+2e \rightleftharpoons 2X^-$	2.87	1.36	1.09	0.54

§10.2 氟

10.2.1 氟的发现简史

在化学元素发现史上，持续时间最长、参加的化学家人数最多、危险最大的，莫过于单质氟的制取了。氟是卤族中的第一个元素，但它发现得最晚。从 1771 年瑞典化学家舍勒制得氢氟

酸到1886年法国化学家莫瓦桑(Moissan H.,1852～1907)分离出单质氟共经历了100多年时间。在此期间,不少科学家不屈不挠地辛勤地工作,戴维、盖·吕萨克、诺克斯兄弟等很多人为制取单质氟而中毒,鲁耶特、尼克雷因中毒太深而献出了自己的生命。这可以称得上是化学发展史中一段悲壮的历程。当时,年轻的莫瓦桑看到制备单质氟这个研究课题难倒了那么多的化学家,他不但没有气馁,反而下决心要攻克这一难关。

莫瓦桑总结了前人的经验教训,他认为,氟这种气体太活泼了,活泼到无法分离的程度。电解出的氟只要碰到一种物质就能与其化合,强烈地腐蚀各种电极材料。如果采用低温电解的方法,那么可能是解决这个问题的一个途径。经过百折不挠的多次实验,1886年6月26日,莫瓦桑终于在低温下用电解氟氢化钾与无水氟化氢混合物的方法制得了游离态的氟。氟这种最活泼的非金属终于被人类征服了,许多年来化学家们梦寐以求的理想终于实现了。莫瓦桑为人类解决了一个大难题。真可谓有志者事竟成!

在此之后,莫瓦桑制备出许多新的氟化物,其中最引人注目的是四氟代甲烷CF_4,其沸点只有258K。他的这项工作,使他成为20世纪合成一系列作为高效制冷剂的氟碳化合物(氟利昂)的先驱。莫瓦桑一生主要从事实验工作。他一生获得过许多荣誉,其中包括是当时几乎所有著名的科学院和化学会的成员,但他却一直保持谦虚的态度。

由于氟最早是从萤石中制取氟化氢而得到的,所以氟被命名为“Fluorine”,表示它来自萤石。中文按其译音定名为氟,元素符号为F。

10.2.2 氟单质及其性质

氟是最活泼的非金属元素,氟单质是目前已知最强的氧化剂,所以自然界中没有游离态的氟存在,只有氟的化合物。萤石——氟化钙CaF_2就是氟的天然化合物,它因在黑暗中摩擦时发出绿色荧光而得名。

氟是人体必需的痕量元素,是形成强硬的骨骼和预防龋齿所必需的元素。人体所需的氟主要来源于饮用水。人饮用水的含氟量以0.5～1.0mg/dm^{3}比较适宜,小于此值时,龋齿病发病率高达70%～90%。饮用水中含氟量超过4mg/dm^{3}时,人易患氟骨病,骨骼畸形,严重威胁人体健康。目前对氟骨病尚没有特效疗法,主要办法是降低饮用水中的含氟量。煮沸是一种最简单易行的去氟方法。

氟化物无论是气态、液态还是固态都对皮肤有严重的灼伤,这是因为氟化物水解产生氢氟酸引起的。氢氟酸灼伤后不是马上感觉到的,故使伤处不易看出,经常是麻痹1～2小时后才感觉到疼痛。万一被氟化物灼伤,应立即用水冲洗,然后在伤口处敷以新配制的20%氧化镁甘油悬浮液。

在原子能工业中,氟有着重要的用途:人们用氟从铀矿中提取铀-235,因为铀和氟的化合物六氟化铀UF_6具有挥发性,用分馏法可以把它和其他杂质分开,以得到十分纯净的铀。

大量的氟用于制备氟的有机化合物,如氟利昂-12(CCl_2F_2)用作制冷剂,CCl_3F用作杀虫剂,CBr_2F_2用作高效灭火剂等等。液态的氟还是火箭、导弹和发射人造卫星所用的高能燃料氧化剂。

由于氟的用途广泛,需求量大,因此以各种形式排入大气层的氟化物逐年增加。氟化物破坏地球的臭氧层,已经使地球的臭氧层出现了一个大洞,而臭氧层是保护地球免遭紫外线辐射的。氟造成的环境污染已经引起了人们极大的注意,氟的回收利用以及氟的代用品的研制,已经成为一项十分重要的任务。

氟的化学性质活泼，在化合物中显－1氧化态，它的化学性质可以概括为以下几个方面。

1. 氟与金属的反应

氟在低温或高温下都可以和所有的金属直接作用，生成高价氟化物。氟与铜、镍、镁作用时，由于在金属表面生成薄层金属氟化物而阻止了反应的进行，因此氟可以存储在铜、镍、镁或它们的合金制成的合金中。



$$nF_2 + 2M = 2MF_n \quad (M = 金属)$$

2. 氟与非金属的反应

氟几乎能与所有的非金属（氧、氮除外）直接化合，甚至在低温下氟仍可以与硫、磷、硅、碳等猛烈反应产生火焰：

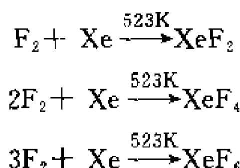


$$F_2 + 2S \longrightarrow S_2F_2 \qquad 2F_2 + Si \longrightarrow SiF_4$$

$$2F_2 + S \longrightarrow SF_4 \qquad 3F_2 + 2P \longrightarrow 2PF_3$$

$$3F_2 + S \longrightarrow SF_6 \qquad 5F_2 + 2P \longrightarrow 2PF_5$$

甚至极不活泼的稀有气体氙Xe，也能在523K与氟发生化学反应生成氟化物：



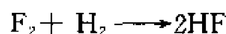
$$F_2 + Xe \xrightarrow{523K} XeF_2$$

$$2F_2 + Xe \xrightarrow{523K} XeF_4$$

$$3F_2 + Xe \xrightarrow{523K} XeF_6$$

氟与非金属元素的作用通常是剧烈的，这是因为生成的氟化物具有挥发性，它们的生成并不妨碍非金属表面与氟的进一步作用。

氟在低温和黑暗中即可和氢直接化合，放出大量的热并引起爆炸：

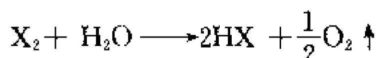


$$F_2 + H_2 \longrightarrow 2HF$$

3. 卤素与水的反应

(1)卤素与水的反应类型

卤素单质较难溶于水，卤素与水可能发生以下两类反应：



$$X_2 + H_2O \longrightarrow 2HX + \frac{1}{2}O_2\uparrow$$



$$X_2 + H_2O \longrightarrow HX + HXO\uparrow \qquad (X = F、Cl、Br、I)$$

在第一类反应中，卤素作为氧化剂，水作为还原剂组成了一个氧化还原反应。该反应是由下面两个半反应组成的：



$$X_2 + 2e \rightleftharpoons 2X^- \qquad ①$$

$$\varphi_A^\ominus(F_2/F^-) = 2.87V$$

$$\varphi_A^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.36V$$

$$\varphi_A^\ominus(Br_2/Br^-) = 1.07V$$

$$\varphi_A^\ominus(I_2/I^-) = 0.54V$$



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad ②$$

$$\varphi_A^\ominus(O_2/O^{2-}) = 1.23V$$

以pH为横坐标、标准电极电势为纵坐标作图，就可得到卤素与水反应的pH-电势图（见图10.1）。

半反应②式对应于图中的b线。其他四条线对应于半反应①式中的F、Cl、Br和I。b线的

上方代表 O_2 存在区，b 线的下方表示水的稳定区。

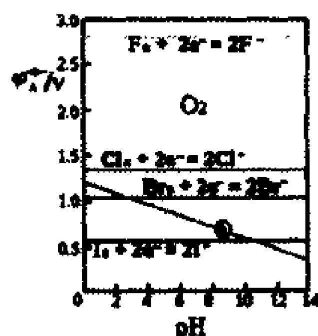


图 10.1　卤素与水反应的 pH-电势图

从图 10.1 可以看出，F_2 与水反应的趋势最大，Cl_2 次之，它们在一般酸性溶液中就能发生反应；当水溶液的 pH>3 时，Br_2 才能发生反应；当水溶液的 pH>12 时，I_2 才能发生反应。

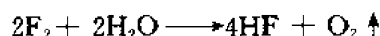
在第二类反应中，卤素在水中发生氧化还原反应，氧化作用和还原作用发生在同一分子内的同一种元素上，即该元素的原子一部分被氧化，氧化数升高，同时另一部分原子被还原，氧化数降低。这种自身的氧化还原反应称为歧化反应。

氟由于不能生成正氧化态的化合物，所以它与水不发生歧化反应。

氯与溴对水的反应从热力学角度看可以发生第一类反应，但因第一类反应的活化能较高而实际上速度很慢。事实上，氯与溴对水进行的是第二类反应——歧化反应。歧化反应进行的程度与溶液的 pH 值有很大关系，碱性条件有利于歧化反应的进行。

(2)氟与水的反应

氟不溶于水，但它与水反应剧烈，分解水放出氧气。这是个很强的、自发的和放热的反应。反应中氟作为氧化剂，水作为还原剂，是第一类氧化还原反应。



$$2F_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HF + O_2\uparrow$$

氟与水不发生第二类的歧化反应，但在碱性条件下，氟与碱的反应和其他卤素不同：



$$2F_2 + 2NaOH \longrightarrow 2NaF + OF_2\uparrow + H_2O$$



$$2F_2 + 4OH^- \longrightarrow 4F^- + O_2\uparrow + 2H_2O$$

当碱液较浓时，则 OF_2 被分解放出 O_2。这实际上与第一类反应一样，是一个氧化还原反应。

4. 卤素间的置换反应

从卤素的电势图可以看出，卤素单质都是氧化剂，它们的标准电极电势值按 F、Cl、Br、I 的顺序依次降低，所以卤素单质的氧化能力按此顺序依次降低，而卤离子的还原能力则按此顺序依次增强。

标准电极电势值 $\varphi_A^\ominus$(V)：



$$F_2 \xrightarrow{2.87} F^- \qquad Cl_2 \xrightarrow{1.36} Cl^-$$



$$Br_2 \xrightarrow{1.07} Br^- \qquad I \xrightarrow{0.54} I^-$$

卤素单质的氧化能力：



$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

卤离子的还原能力：



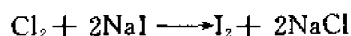
$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

现在我们举例说明上述结论。

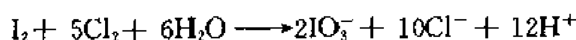
氯气能氧化溴离子和碘离子成为单质。由于氯气是个较强的氧化剂，因此，如果氯气过量，则被它置换出的碘将进一步氧化成高价碘的化合物。



$$Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow Br_2 + 2NaCl$$



$$Cl_2 + 2NaI \longrightarrow I_2 + 2NaCl$$



$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2IO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$$

溴能氧化碘离子成为碘单质：

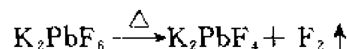


$$Br_2 + 2NaI \longrightarrow I_2 + 2NaBr$$

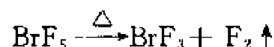
有关卤离子的还原能力参阅 10.2.3 的内容。

5. 单质氟的制备

实验室中，可用含氟化合物的分解反应制取少量的氟：



$$K_2PbF_6 \xrightarrow{\triangle} K_2PbF_4 + F_2\uparrow$$



$$BrF_5 \xrightarrow{\triangle} BrF_3 + F_2\uparrow$$

但这种方法不能认为是化学方法制取氟，因为 K_2PbF_6 和 BrF_5 的制备过程中要以 F_2 为原料，因此只能认为是氟的存储和释放。

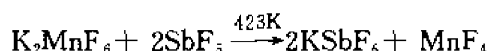
实验室中用化学方法制备单质氟是以 HF、KF、$SbCl_5$ 和 $KMnO_4$ 为原料，首先分别制备出 K_2MnF_6 和 SbF_5，再以 K_2MnF_6 和 SbF_5 为原料制备 MnF_4，MnF_4 不稳定，可分解放出 F_2：



$$2KMnO_4 + 2KF + 10HF + 3H_2O_2 \longrightarrow 2K_2MnF_6 + 8H_2O + 3O_2\uparrow$$



$$SbCl_5 + 5HF \longrightarrow SbF_5 + 5HCl$$

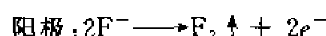


$$K_2MnF_6 + 2SbF_5 \xrightarrow{423K} 2KSbF_6 + MnF_4$$

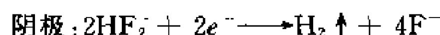


$$2MnF_4 \rightarrow 2MnF_3 + F_2\uparrow$$

由于 F^- 离子是极弱的还原剂，不可能用化学方法把它氧化，因此工业上用最强有力的氧化还原手段——电解氧化法来制备单质氟：



$$阳极：2F^- \longrightarrow F_2\uparrow + 2e^-$$



$$阴极：2HF_2^- + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 4F^-$$

用三份氟氢化钾 KHF_2 和两份无水氟化氢 HF（含水量低于 0.02%）的混合物为电解质，用铜制容器作电解槽，槽身作阴极，石墨作阳极，在 373K 左右进行电解。电解总反应如下：



$$2KHF_2 \longrightarrow 2KF + F_2\uparrow + H_2\uparrow$$

10.2.3 卤化氢和氢卤酸

1. 卤化氢的性质

卤化氢都是具有强烈刺激性臭味的无色气体。在空气中会"冒烟"，这是因为它们与空气中的水蒸气结合形成了酸雾。

由表 10.2 中的数据可以看出：卤化氢的性质按 HCl→HBr→HI 的顺序有规律地变化。例如它们的熔点和沸点随着相对分子质量的增加而升高，但 HF 却例外，它的熔点、沸点和气化热反常（特别高），它生成时放出的热量及键能都很大。反常的原因是 HF 分子之间存在氢键（图 10.2），而其他卤化氢分子中没有这种缔合作用。

卤化氢都是极性分子，HF 分子极性最大，HI 分子极性最小。它们在水中有很大的溶解度。卤化氢的水溶液叫氢卤酸。

2. 氢卤酸的性质

卤化氢的水溶液称为氢卤酸。除氢氟酸外，其余的氢卤酸都是强酸，并按照 HCl→HBr→HI 的顺序，酸性依次增强。

在常压下蒸馏氢卤酸，都可以得到溶液的组成和沸点恒定不变的恒沸溶液。

表 10.2 卤化氢和氢卤酸的性质

性质 \ 名称		HF	HCl	HBr	HI
相对分子质量		20.006	36.461	80.912	127.913
熔点(K)		189.61	158.94	186.28	222.36
沸点(K)		292.67	188.11	206.43	237.80
生成热($kJ \cdot mol^{-1}$)		−271	−92	−36	+26
在 1 273K 时分解分数(%)		忽略	0.014	0.5	33
H−X 键能($kJ \cdot mol^{-1}$)		569.0	431	369	297.1
气化热($kJ \cdot mol^{-1}$)		30.31	16.12	17.62	19.77
水合热($kJ \cdot mol^{-1}$)		−48.14	−17.58	−20.93	−23.02
溶解度(%)(293K,101kPa)		35.3	42	49	57
氢卤酸表观电离度(%)(0.1mol·dm^{-3},291K)		10	92.6	93.5	95
恒沸溶液(101kPa)	沸点(K)	393	383	399	400
	相对密度($g \cdot cm^{-3}$)	1.138	1.096	1.482	1.708
	质量分数(%)	35.35	20.24	47	57

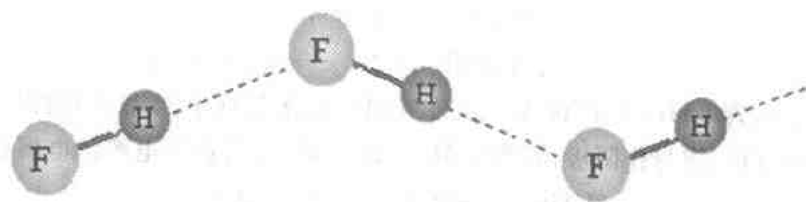
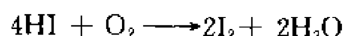


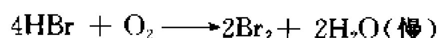
图 10.2 HF 分子之间的氢键

强酸性和卤离子的还原性是氢卤酸的主要化学性质。卤离子的还原能力按 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 的顺序依次增强。

例如:氢碘酸在常温时即可被空气中的氧气所氧化;而氢溴酸和氧的反应进行得很慢;氢氯酸即盐酸不能被氧气所氧化,但在强氧化剂作用下可以表现出还原性;而氢氟酸没有还原性。



$$4HI + O_2 \longrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$



$$4HBr + O_2 \longrightarrow 2Br_2 + 2H_2O\text{(慢)}$$



$$4HCl + O_2 \neq \text{(不反应)}$$

3. 卤化氢和氢卤酸的制备

在实验室制备卤化氢和氢卤酸的方法有两种:(1)金属卤化物和浓硫酸作用;(2)非金属卤化物的水解。

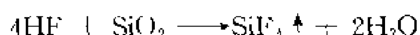
(1)金属卤化物和浓硫酸作用

(a)氟化氢和氢氟酸的制备

反应①用萤石为原料制取氟化氢,氟化氢用水吸收就成为氢氟酸。要把氢氟酸保存在铅、

石蜡或塑料瓶中，因为氢氟酸能与 SiO_2 或硅酸盐（玻璃的主要成分）反应生成气态的、易挥发的 SiF_4，而其他的氢卤酸都没有这个性质。







(b)氯化氢和氢氯酸的制备

反应②是实验室制备氯化氢的方法，氯化氢用水吸收就成为氢氯酸即盐酸。

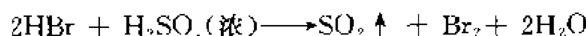


(c)溴化氢和氢溴酸、碘化氢和氢碘酸的制备

用反应③和④的方法不能制备出纯的溴化氢和碘化氢。因为生成的 HBr 和 HI 会被浓硫酸进一步氧化。



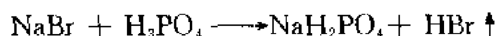






从②、③、④三个反应进行的程度看，按此顺序一个比一个剧烈。这可以说明 Cl^-、Br^-、I^- 离子的还原能力按此顺序依次增强。

在实验室中用金属卤化物制取溴化氢和碘化氢时，要用没有氧化性和挥发性的磷酸来代替浓硫酸。将溴化氢或碘化氢溶于水就可以得到氢溴酸或氢碘酸。





(2)非金属卤化物的水解

可采用非金属卤化物水解的方法制取 HBr 和 HI。例如反应式⑤是把溴滴加到磷和少许水的混合物上制取 HBr，反应式⑥是把水滴加到磷和碘的混合物上制取 HI：





10.2.4 氟的氧化物

由于氟的电负性(3.98)大于氧(3.44)，所以氟和氧的二元化合物是氧的氟化物而不是氟的氧化物。

二氟化氧 OF_2 是无色气体，是强氧化剂，它与金属、硫、磷、卤素剧烈反应生成氟化物和氧化物。

把单质氟通入 2%NaOH 溶液中可制得 OF_2：



OF_2 溶于水可得到中性溶液，溶解在 NaOH 溶液中可得到 F^- 和氧气，它不是酸酐。

§10.3 氯

10.3.1 氯的发现简史

早在1774年，瑞典化学家舍勒(Scheele K. W.，1742～1786)在从事软锰矿的研究时发现：软锰矿与盐酸混合后加热就会生成一种令人窒息的黄绿色气体。这种气体微溶于水，使水显酸性，能漂白有色花朵和绿叶，还能和各种金属发生反应。当时，大化学家拉瓦锡认为氧是酸性的起源，一切酸中都含有氧。舍勒及许多化学家都坚信拉瓦锡的观点，认为这种黄绿色的气体是一种化合物，是由氧和另外一种未知的基所组成的，所以舍勒称它为"氧化盐酸"。但英国化学家戴维(Davy S. H.，1778～1829)却持有不同的观点，他想尽了一切办法也不能从氧化盐酸中把氧夺取出来，他怀疑氧化盐酸中根本就没有氧存在。1810年，戴维以无可辩驳的事实证明了所谓的氧化盐酸不是一种化合物，而是一种化学元素的单质。他将这种元素命名为"Chlorine"。它的希腊文原意是"绿色"，中文译名为氯，元素符号为Cl。

10.3.2 氯单质及其性质

氯气Cl_2是一种浅黄色的气体，在标准状况下，1L的Cl_2重3.21g，大约是同体积空气质量的2.5倍。Cl_2极易液化，如果使之冷却至239K，或常温时在0.6MPa下，氯气就会变成黄绿色油状液体。液氯在172K还可以凝固成黄色固体。

氯气具有强烈的窒息气味，有毒！吸入少量氯气会刺激鼻腔和喉头粘膜，引起胸部疼痛和咳嗽，吸入大量氯气就会窒息死亡。发生氯气中毒时可吸入酒精和乙醚的混合蒸气作为解毒剂，吸入氨水蒸气也有效。

氯气可用于纸浆和棉布的漂白，也可用于饮用水的消毒。大量的氯用于制取盐酸、农药、染料以及对碳氢化合物的氯化，如制取氯仿、聚氯乙烯等聚合物。

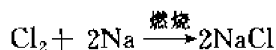
氯在地壳中的含量为0.031%，主要以氯化物的形式蕴藏在海水里，海水中含氯大约为1.9%。在某些盐湖、盐井和盐床中也含有氯。

氯是一种非常活泼的非金属，在化学反应中氯原子显著地表现出结合电子的能力，这种能力是氯最典型的化学性质。因此它的单质氯气是很强的氧化剂。

在化学反应中，氯可以表现出由-1到+7的多种氧化态，它的化学性质可以概括为以下几个方面。

1. 氯与金属的反应

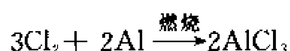
氯气能与各种金属作用，反应比较剧烈。例如钠、铁、锡、锑、铜等能在氯气中燃烧，甚至连不与氧气反应的银、铂、金也能与氯气直接化合。



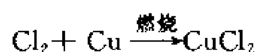
$$Cl_2 + 2Na \xrightarrow{\text{燃烧}} 2NaCl$$



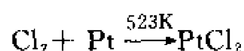
$$Cl_2 + Mg \xrightarrow{\text{燃烧}} MgCl_2$$



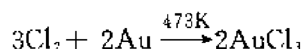
$$3Cl_2 + 2Al \xrightarrow{\text{燃烧}} 2AlCl_3$$



$$Cl_2 + Cu \xrightarrow{\text{燃烧}} CuCl_2$$



$$Cl_2 + Pt \xrightarrow{523K} PtCl_2$$

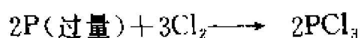


$$3Cl_2 + 2Au \xrightarrow{473K} 2AuCl_3$$

但氯气在干燥的情况下不与铁作用，因此可以把干燥的液氯贮存于铁罐或钢瓶中。

2. 氯与非金属的反应

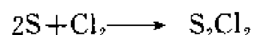
氯能与大多数非金属单质直接化合，反应程度虽不如氟猛烈，但也比较剧烈。例如氯能与磷、硫、氟、碘、氢等多种非金属单质作用生成氯化物：



$$2P(过量) + 3Cl_2 \longrightarrow 2PCl_3$$



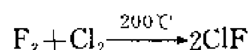
$$2P + 5Cl_2(过量) \longrightarrow 2PCl_5$$



$$2S + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2$$



$$S + Cl_2(过量) \longrightarrow SCl_2$$



$$F_2 + Cl_2 \xrightarrow{200℃} 2ClF$$



$$I_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{光照} 2ICl_3$$



$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{\triangle} 2HCl$$

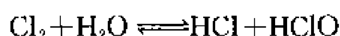
3. 氯与水的反应

①卤素与水的反应类型

内容同氟。

②氯与水的反应

常温下一体积的水可以溶解约 2.5 倍体积的氯气，这种溶液叫氯水。



$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

Cl_2 与水的反应是歧化反应，但在纯水中该反应进行的程度只约占三分之一。如果在碱性条件下，歧化反应进行得彻底，则生成氯化物和次氯酸盐：



$$Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

4. 卤素间的置换反应

内容同氟。

5. 氯气的制备

在实验室中采用强氧化剂与浓盐酸反应的方法来制备氯气：

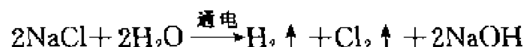


$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{\triangle} MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$$



$$2KMnO_4 + 16HCl \xrightarrow{\triangle} 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2\uparrow$$

工业上制备氯气采用电解饱和食盐水溶液的方法，或者在电解氯化钠熔盐制取金属钠的反应中作为副产物得到氯气：



$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{通电} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$$



$$2NaCl(熔融) \xrightarrow{通电} 2Na + Cl_2\uparrow$$

10.3.3 氯化氢和氢氯酸（盐酸）

内容同氟。

10.3.4 氯的氧化物

卤素的氧化物大多数是不稳定的，受到撞击或光照即可爆炸分解。在已知的卤素氧化物中，碘的氧化物是最稳定的，氯和溴的氧化物在室温下明显分解。高价态的卤素氧化物比低价态的卤素氧化物稳定。

氯的氧化物主要有 Cl_2O、ClO_2 和 Cl_2O_7。

1. 一氧化二氯 Cl_2O

一氧化二氯 Cl_2O 是一种黄红色的气体，溶于水生成次氯酸，是次氯酸的酸酐：



$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2HClO$$

在 Cl_2O 分子中，O 原子采取 sp^3 杂化方式，有两对孤电子对，分子成 V 形结构。

2. 二氧化氯 ClO_2

二氧化氯 ClO_2 是一种黄色气体。它与碱作用生成亚氯酸盐和氯酸盐。这是 ClO_2 的歧化反应，因此它们是亚氯酸和氯酸混合酸的酸酐：



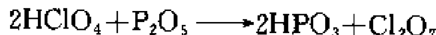
$$2ClO_2 + 2NaOH \longrightarrow NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

ClO_2 分子中含有成单电子，具有顺磁性。含有奇数电子的分子通常具有高的化学活性，所以 ClO_2 是强氧化剂和氯化剂。它可用于对水的净化和对纸张、纤维的漂白。

ClO_2 分子也具有 V 形结构。

3. 七氧化二氯 Cl_2O_7

七氧化二氯 Cl_2O_7 是一种无色油状液体，受热或撞击会立即爆炸。它是高氯酸的酸酐。在低温(263K)下，将高氯酸 $HClO_4$ 小心地加入 P_2O_5 中进行脱水，然后蒸馏就得到 Cl_2O_7 液体：



$$2HClO_4 + P_2O_5 \longrightarrow 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

10.3.5 氯的含氧酸及其盐

1. 概述

Cl、Br 和 I 均应有四种类型的含氧酸，它们是次卤酸、亚卤酸、卤酸和高卤酸，其中卤原子的氧化态分别为+1、+3、+5 和+7。在这些含氧酸根的离子结构中，卤原子均采取 sp^3 杂化方式，均为四面体构型(图 10.3)。

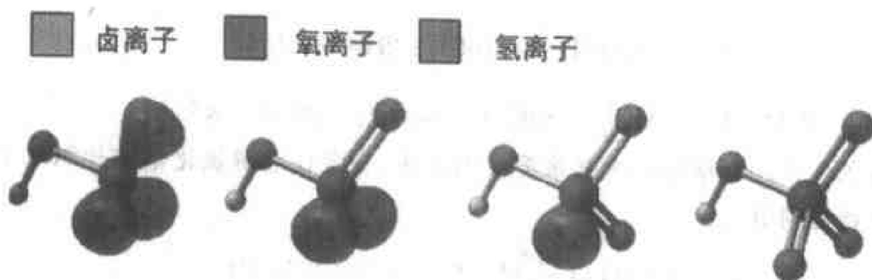


图 10.3 卤素含氧酸根离子的结构

在卤原子和氧原子之间除有 sp^3 杂化轨道参与成键外，还有氧原子中充满电子的 $2p$ 轨道与卤原子的空的 nd 轨道间所形成的 $d—p\pi$ 键(图 10.4)。目前 F 还不能形成含氧酸和含氧酸

盐，虽近年曾有报导在低温下制成 HFO，但极不稳定，对它的结构和性质尚需进一步研究。

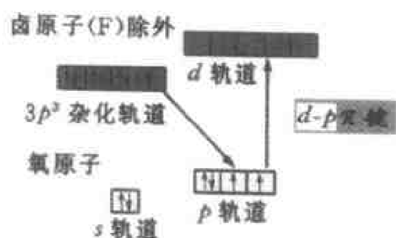


图 10.4 卤素含氧酸根离子的成键特征

卤素的含氧酸和含氧酸盐的许多重要性质，如酸性、氧化性、热稳定性、阴离子的强度等，都随着分子中氧原子数的改变而呈规律性的变化。现以氯的含氧酸和含氧酸盐为代表，把这些规律总结在表 10.3 中。

①按 $HClO \rightarrow HClO_2 \rightarrow HClO_3 \rightarrow HClO_4$ 的顺序，随着分子中氧原子数的增多，酸和盐的热稳定性及酸强度在增大，而氧化性和阴离子碱强度却在减弱。

②盐的热稳定性比相应的酸的热稳定性高，但其氧化性比酸弱。

表 10.3 氯的含氧酸及其钠盐的性质变化规律

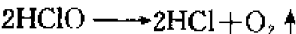
氧化态	酸	热稳定性和酸强度	氧化性	盐	热稳定性	氧化性和阴离子碱强度
+1	$HClO$	增大↓	减弱↓	$NaClO$	增大↓	减弱↓
+3	$HClO_2$			$NaClO_2$		
+5	$HClO_3$			$NaClO_3$		
+7	$HClO_4$			$NaClO_4$		

热稳定性增高，氧化性减弱 → 从酸到盐

2. 次氯酸及次氯酸盐

HClO 仅存在于水溶液中，不稳定，它的分解方式有两种：

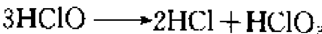
①在室温或阳光直接作用下，HClO 按下式分解：



$$2HClO \longrightarrow 2HCl + O_2\uparrow$$

因此 HClO 是强氧化剂，有杀菌和漂白的能力。

②加热时则发生歧化反应，分解成盐酸和氯酸：



$$3HClO \longrightarrow 2HCl + HClO_3$$

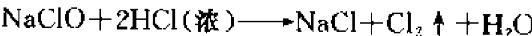
由氯元素的电势图可以看出，无论在酸性介质还是在碱性介质中，HClO 都会发生歧化反应。

$$\varphi_A^\ominus(V) \quad ClO_3^- \xrightarrow{1.43} ClO^- \xrightarrow{1.49} Cl^-$$

$$\varphi_B^\ominus(V) \quad ClO_3^- \xrightarrow{0.50} ClO^- \xrightarrow{0.89} Cl^-$$

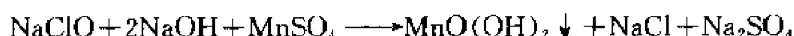
次氯酸及其盐都是强氧化剂，最有实际用途的是次氯酸钠 NaClO 和次氯酸钙 $Ca(ClO)_2$，例如：

(a) NaClO 可以将浓 HCl 氧化成氯单质：



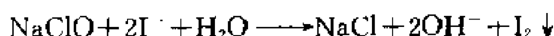
$$NaClO + 2HCl(浓) \longrightarrow NaCl + Cl_2\uparrow + H_2O$$

(b) 在碱性介质中可以把 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+}：



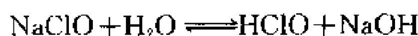
$$NaClO + 2NaOH + MnSO_4 \longrightarrow MnO(OH)_2 \downarrow + NaCl + Na_2SO_4$$

(c)将 I^- 氧化成 I_2 单质：



$$NaClO + 2I^- + H_2O \longrightarrow NaCl + 2OH^- + I_2 \downarrow$$

(d)NaClO 易水解，溶液显碱性：



$$NaClO + H_2O \rightleftharpoons HClO + NaOH$$

NaClO 的制备方法：

工业上生产 NaClO 采取电解冷的稀食盐溶液的方法。电解时，阴极放出氢气，从而使溶液中的 OH^- 浓度增大；阳极上生成的氯气在它逸出之前便与 OH^- 作用生成 NaClO。



阴极反应：　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \uparrow$



阳极反应：　$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2 \uparrow$



$$Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

总反应：



$$Cl^- + H_2O \xrightarrow{\text{电解}} ClO^- + H_2 \uparrow$$

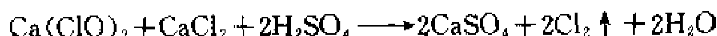
次氯酸及其盐都是漂白剂，例如次氯酸钙 $Ca(ClO)_2$。

将氯气通入熟石灰中就可以得到次氯酸钙和氯化钙的混合物，这就是大家所熟悉的漂白粉。



$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

漂白粉是由 $Ca(ClO)_2$、$CaCl_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 组成的水合复盐，它的有效成分是 $Ca(ClO)_2$。加酸于漂白粉上即有氯气产生。



$$Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CaSO_4 + 2Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

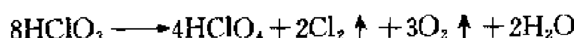
漂白粉在空气中放置会逐渐失效，这是因为它与空气中的 CO_2 气作用生成 HClO，而 HClO 不稳定，会立即分解：



$$Ca(ClO)_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2HClO$$

3. 氯酸及氯酸盐

氯酸是强酸，它的稳定性不如溴酸 $HBrO_3$ 和碘酸 HIO_3。$HClO_3$ 只存在于水溶液中，它可以存在的最大质量分数是 40%，超过 40%就会迅速发生爆炸式的歧化分解反应：



$$8HClO_3 \longrightarrow 4HClO_4 + 2Cl_2 \uparrow + 3O_2 \uparrow + 2H_2O$$

氯酸及其盐在酸性介质中都是强氧化剂。例如，氯酸盐能氧化 Cl^-、Br^- 和 I^- 离子成为单质：



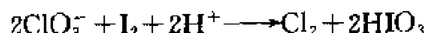
$$ClO_3^- + 5X^- + 6H^+ \longrightarrow 3X_2 + 3H_2O \quad (X = Cl、Br、I)$$

反应的平衡常数如下：



$$K_{Cl} = 2 \times 10^9 \qquad K_{Br} = 1 \times 10^{38} \qquad K_I = 1.6 \times 10^{44}$$

另外，氯酸盐还能氧化 I_2 单质成为 HIO_3，它自身被还原成单质 Cl_2：



$$2ClO_3^- + I_2 + 2H^+ \longrightarrow Cl_2 + 2HIO_3$$

氯酸及其盐的制备方法：

①氯酸钡 $Ba(ClO_3)_2$ 与硫酸作用制取 $HClO_3$：



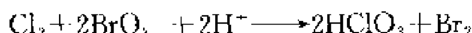
$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2HClO_3$$

②将氯气通入浓碱液中进行歧化反应制取氯酸盐：



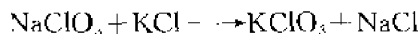
$$3Cl_2 + 6NaOH \longrightarrow NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

③将氯气通入溴酸盐的酸性溶液中可得氯酸：



$$Cl_2+2BrO_3^-+2H^+ \longrightarrow 2HClO_3+Br_2$$

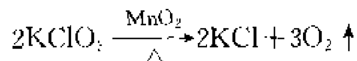
氯酸盐中最常见的是 $KClO_3$ 和 $NaClO_3$。$NaClO_3$ 易潮解，而 $KClO_3$ 不吸潮可制得干燥产品。利用 $KClO_3$ 溶解度较小的特点，让 $NaClO_3$ 与 KCl 进行复分解反应，可得到 $KClO_3$：



$$NaClO_3+KCl \longrightarrow KClO_3+NaCl$$

固体 $KClO_3$ 是强氧化剂，它与易燃物质（如碳、硫、磷及有机物质）相混合时，受到撞击即猛烈爆炸，因此 $KClO_3$ 大量用于制造火柴、焰火等。$NaClO_3$ 常用作除草剂。

在有 MnO_2 作催化剂时，$KClO_3$ 加热分解为 KCl 和氧气：



$$2KClO_3 \xrightarrow[\triangle]{MnO_2} 2KCl+3O_2\uparrow$$

若没有催化剂，$KClO_3$ 则在 668K 时分解为 $KClO_4$ 和 KCl：



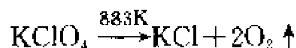
$$4KClO_3 \xrightarrow{668K} 3KClO_4+KCl$$

4. 高氯酸及高氯酸盐

高氯酸 $HClO_4$ 是无机酸中最强的酸，在水中完全电离为 H^+ 和 ClO_4^-。ClO_4^- 为正四面体结构，对称性高，因此比 ClO_3^- 结构稳定得多。

无水 $HClO_4$ 是无色液体，不稳定，贮藏时会发生爆炸，但浓度低于 60%的 $HClO_4$ 水溶液对热很稳定，加热也不分解。市售 $HClO_4$ 的浓度为 70%。

在高温下，热和浓的 $HClO_4$ 溶液均是强氧化剂，与有机物接触即可发生爆炸。例如 $KClO_4$ 在 883K 熔化、分解，放出氧气。冷和稀的 $HClO_4$ 水溶液的氧化能力低于 $HClO_3$，没有明显的氧化性。

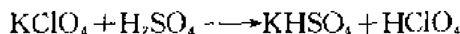


$$KClO_4 \xrightarrow{883K} KCl+2O_2\uparrow$$

$HClO_4$ 是常用的分析试剂。例如在钢铁分析中常用 $HClO_4$ 溶解矿样；高氯酸盐一般易溶于水，但 $KClO_4$ 的溶解度很小，在定性分析中常用 $HClO_4$ 鉴定钾离子；$Mg(ClO_4)_2$ 吸湿性强，可用作干燥剂。

高氯酸的制备方法有：

①用浓硫酸与 $KClO_4$ 作用制取 $HClO_4$：



$$KClO_4+H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4+HClO_4$$

②工业上采用电解氧化盐酸的方法制取 $HClO_4$，电解时用铂作阳极，银或铜作阴极：



$$4H_2O+Cl^- \xrightarrow{电解} ClO_4^-+8H^++8e^-$$

§10.4 溴

10.4.1 溴的发现简史

1824 年，年轻的法国化学家巴拉尔（Balard A. J.，1802～1876）用氯气处理提取食盐后的盐水母液时发现了溴。当时巴拉尔得到一种从未见到过的棕黄色溶液。他用乙醚和苛性钾与这种棕黄色溶液一起充分振荡（其中的溴已变成溴化钾），再往其中加入浓硫酸和二氧化锰，将此混合物蒸馏，产生一种红棕色的气体。它被冷凝后成为一种棕红色的液体。经过多次实验，巴拉尔断定这是一种在室温下呈液态的元素单质，他把这种元素定名为 Muride。

法国科学院于1826年8月14日审查了巴拉尔的新发现，由孚克劳(Fourcroy A. F.，1755～1809)、泰纳(Thenard L. T.，1777～1857)和盖·吕萨克(Gay Lussac J. L.，1778～1850)共同审查。这三位有名的化学家不赞成使用Muride这个名称，把它改称为"Bromine"，这个词的含义是恶臭。因为溴是一种有刺鼻臭味儿的液体。它的中文译名为溴，表示臭的水。

10.4.2 溴单质及其性质

溴是唯一在常温下单质处于液态的非金属元素。它的单质是一种易挥发的红棕色的液体。溴蒸气毒性很大，气味刺鼻，能刺激眼睛和粘膜，使人不住地流泪和咳嗽。在军事上，溴被置于催泪弹中用作催泪剂。

在保存溴时，为了防止溴的挥发，通常在盛溴的容器中加入一些硫酸。溴的密度($3.12\ g\cdot cm^{-3}$)很大，硫酸(密度为$1.854 g\cdot cm^{-3}$)就像油浮在水面上一样浮在溴的上面。

溴易溶于许多有机溶剂中。溴在乙醇、乙醚、氯仿、四氯化碳和二硫化碳中生成的溶液随着浓度的不同而显现从黄到棕红的颜色。利用溴在有机溶剂中的易溶性，可以把它从溶液中分离出来。

大量的溴用于制造染料，生产照相用的溴化银，医药中用作镇静剂和安眠药的溴化钠、溴化钾以及无机溴酸盐。溴的另一个主要用途是制取二溴乙烷$C_2H_4Br_2$，它可用作抗震汽油的添加剂，提高发动机的工作效率。溴的有机化合物抗氧化性能强，具有不燃性，可以做阻燃剂等。

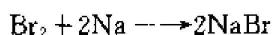
溴由^{79}Br和^{81}Br两种同位素组成，其中^{79}Br占50.54%，^{81}Br占49.46%。

自然界中没有单质溴，只有溴的化合物。海水、矿泉水及盐湖的卤水中都有溴化物。溴在地壳中的含量为$1.6\times10^{-4}\%$。

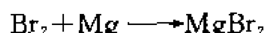
单质溴的化学活泼性比氯差，但比碘强。在化学反应中溴可以表现出由－1到＋7的各种氧化态，它的化学性质可以概括为以下几个方面。

1. 溴与金属的反应

一般能与氯单质反应的金属(除贵金属外)同样也能与溴和碘反应，只是反应活性不如氯单质。例如溴单质和碘单质常温下可以和活泼的金属直接作用，与其他金属的反应需要在较高的温度下才能发生。



$$Br_2 + 2Na \longrightarrow 2NaBr$$



$$Br_2 + Mg \longrightarrow MgBr_2$$

2. 溴与非金属的反应

一般能与氯单质反应的非金属同样也能与溴的单质反应。由于溴单质的氧化能力较弱、反应活性不如氯，所以需要在较高的温度下才能发生反应。例如溴与磷作用，只生成三溴化磷：



$$3Br_2 + 2P \xrightarrow{燃烧} 2PBr_3$$



$$Br_2 + H_2 \xrightarrow{\triangle} 2HBr$$

3. 溴与水的反应

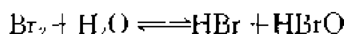
①卤素与水的反应类型

内容同氟。

②溴与水的反应

溴可溶于水，它在水中的溶解度是3.58g/(100g水)，比Cl_2和I_2在水中的溶解度都大。溴

溶于水的溶液叫溴水。



$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HBrO$$

Br_2与水的反应是歧化反应，但在纯水中该反应进行的程度很小，在碱性条件下，歧化反应很彻底，生成溴化物和次溴酸盐：



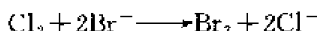
$$Br_2 + 2NaOH \longrightarrow NaBr + NaBrO + H_2O$$

4. 卤素间的置换反应

内容同氟。

5. 单质溴的制备

溴离子具有还原性，常用氯来氧化Br^-制取溴单质：

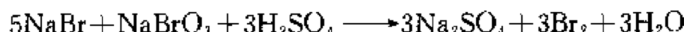


$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

工业上从海水中制取溴，先把盐卤加热到383K后控制pH为3.5，然后通入氯气把溴置换出来，再用空气把溴吹出，以碳酸钠吸收，这时溴就歧化成溴离子和溴酸根离子，最后用硫酸酸化，单质溴又从溶液中析出。



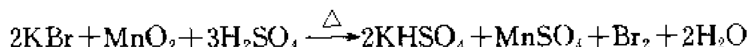
$$3Br_2 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow 5NaBr + NaBrO_3 + 3CO_2\uparrow$$



$$5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Na_2SO_4 + 3Br_2 + 3H_2O$$

用此方法，从10^3kg海水中可制得约0.14kg的溴。

实验室制备单质溴是以溴化物(如溴化钾KBr或溴化钠NaBr)与浓硫酸混合，然后与强氧化剂二氧化锰MnO_2反应来制备：



$$2KBr + MnO_2 + 3H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} 2KHSO_4 + MnSO_4 + Br_2 + 2H_2O$$

10.4.3 溴化氢和氢溴酸

内容同氟。

10.4.4 溴的含氧酸及其盐

1. 概述

内容同氯。

2. 次溴酸及其盐

次卤酸都很不稳定，次溴酸就更不稳定，次溴酸一般有以下两种分解方式。

①在光的作用下，次溴酸按下式分解：



$$4HBrO \longrightarrow 2Br_2 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

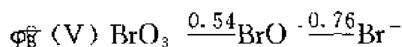
②在加热的情况下，次溴酸发生歧化分解：



$$5HBrO \longrightarrow HBrO_3 + 2Br_2 + 2H_2O$$

在次溴酸的两种分解产物中都没有HBr，而全有Br_2，这是次溴酸的分解方式与次氯酸的不同之处。

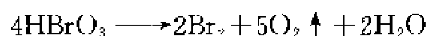
次溴酸根在室温下歧化的速率就已经相当快，只有在273K左右的低温下才可能得到次溴酸盐。



$$\varphi_B^\ominus(V)\ BrO_3^- \xrightarrow{0.54} BrO^- \xrightarrow{0.76} Br^-$$

3. 溴酸及其盐

溴酸 $HBrO_3$ 仅存在于水溶液中，它可以存在的最大浓度是 50%，超过此浓度就会迅速分解：



$$4HBrO_3 \longrightarrow 2Br_2 + 5O_2\uparrow + 2H_2O$$

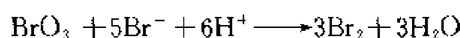
溴酸是强酸，它的浓溶液是强氧化剂。在卤酸中溴酸的氧化性最强，这反映了 p 区中间横排元素的不规则性。所以溴酸盐在酸性介质中能将单质 Cl_2 和 I_2 分别氧化成氯酸和碘酸，它自身被还原成单质 Br_2。

	BrO_3^-/Br_2	ClO_3^-/Cl_2	IO_3^-/I_2
$\varphi^\ominus_A$ (V)	1.52	1.47	1.19

$$2BrO_3^- + 2H^+ + Cl_2 \longrightarrow 2HClO_3 + Br_2$$

$$2BrO_3^- + 2H^+ I_2 \longrightarrow 2HIO_3 + Br_2$$

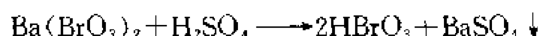
在酸性介质中，溴酸盐能氧化 Br^- 离子成为单质 Br_2。利用这个反应可以测定溶液中的 H^+ 离子浓度而不必用碱，对于要避免 OH^- 的体系，这是最方便的方法。例如溴酸钾就是个很重要的分析试剂。



$$BrO_3 + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

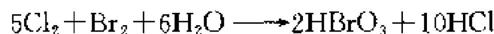
溴酸的制备方法有：

①将溴酸钡 $Ba(BrO_3)_2$ 与硫酸作用：



$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HBrO_3 + BaSO_4\downarrow$$

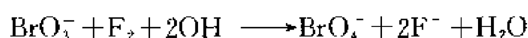
②将氯气通入 Br_2 的溶液中，可以得到溴酸：



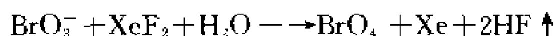
$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O \longrightarrow 2HBrO_3 + 10HCl$$

4. 高溴酸及其盐

用溴酸盐与强氧化剂 F_2 或 XeF_2 作用，或将溴酸盐电解氧化可以得到高溴酸盐：



$$BrO_3^- + F_2 + 2OH \longrightarrow BrO_4^- + 2F^- + H_2O$$



$$BrO_3^- + XeF_2 + H_2O \longrightarrow BrO_4 + Xe + 2HF\uparrow$$

高溴酸 $HBrO_4$ 是强酸，强度接近于 $HClO_4$，它的氧化能力高于高氯酸和高碘酸。质量分数为 55%（6mol·dm^{-3}）的高溴酸溶液很稳定，甚至在 373K 也不分解，但高于此浓度则高溴酸不稳定。

§10.5 碘

10.5.1 碘的发现简史

法国人库瓦特（Courtois B.，1777～1838）在 1811 年用浓硫酸处理海藻灰母液时制得了单质碘。

库瓦特出生于法国的第戎，他的父亲是一家硝石工厂的厂主，并在第戎学院任教，还常常做一些精彩的化学演讲。库瓦特一面在硝石厂工作，一面在第戎学院学习，与化学结下了不解之缘。在第戎附近的诺曼底海岸有许多浅滩，海生植物受潮水冲击漂浮到浅滩上，在退潮时，库瓦特就去那里采集黑角菜、昆布和其他藻类植物。他把它们烧成灰，用水浸取就得到一种溶液，

蒸发那些溶液就可以得到NaCl、KCl和硫酸盐等。1811年的一天，库瓦特用浓硫酸驱除一些硫的化合物时，奇迹出现了：一加入硫酸，就有紫色的蒸气组成美丽的云朵冉冉上升，并伴有类似氯气的气味。这些蒸气在冷的物体上凝结后并不生成液体，而是成为一种暗黑色的有光泽的晶体。库瓦特猜想这种物质可能是一种新元素。

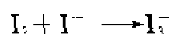
由于库瓦特的实验室中缺乏必要的仪器和药品，加上他的经济不富裕，所以他无法证实这种新物质是一种新元素。于是他只好请化学家德索尔姆和克雷门继续这一研究，并允许他们向科学界宣布这种新元素的发现经过。1813年，戴维用直流电将碳丝烧成红热，使它与这种新物质的结晶接触并不能把它分解，从而证明了这种新物质是一种新元素单质。这种新元素被命名为"Iodine"，希腊文原意是"紫色"，中文译名为碘，元素符号为I。

10.5.2 碘单质及其性质

碘是一种紫黑色有光泽的片状晶体，碘具有高的蒸气压，在微热下即升华，纯碘蒸气呈深蓝色，若含有空气则呈紫红色。

碘易溶于许多有机溶剂中，例如碘在乙醇和乙醚中生成的溶液显棕色，这是由于生成了溶剂合物的结果。碘在介电常数较小的溶剂(如二硫化碳、四氯化碳)中生成紫色溶液，在这些溶液中碘以分子状态存在。利用碘在有机溶剂中的易溶性，可以把它从溶液中分离出来。

碘在水中的溶解度虽然很小，但在碘化钾KI或其他碘化物溶液中溶解度却明显增大。碘盐的浓度越大，溶解的碘越多，生成的溶液的颜色越深。碘能溶于碘化物中是因为I_2与碘离子生成了配离子。在这个平衡中，溶液里总有单质碘的存在，因此多碘化钾溶液的性质与碘溶液相同。



$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

碘与人类的健康息息相关。成年人体内含有20～50mg的碘，碘是维持人体甲状腺正常功能所必需的元素。当人体缺碘时就会患甲状腺肿，俗称粗脖子病。因此碘化物可以防止和治疗甲状腺肿大。多食海带、海鱼等含碘丰富的食品，对于防治甲状腺肿大也很有效。

碘的放射性同位素^{131}I可用于甲状腺肿瘤的早期诊断和治疗。它还可作为示踪剂，进行系统的监测，例如用于地热系统监测。

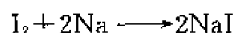
碘的化合物在医药、染料、化学试剂等方面有着广泛的应用。例如I_2和KI的酒精溶液即碘酒，是常用的消毒剂；碘仿CHI_3用作防腐剂；碘化银AgI除用作照相底片的感光剂外，还可作为人工降雨时的造云的晶种等等。

在自然界中，碘以化合物的形式存在，地壳中碘的含量为3×10^{-7}，主要以碘酸钠$NaIO_3$的形式存在于南美洲的智利硝石矿中。在海水中碘的含量很少，但海洋中的某些生物(如海藻、海带等)具有选择性地吸收和富集碘的能力，是碘的一个重要来源。

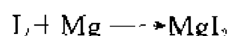
碘的化学性质不如同族元素F、Cl、Br活泼，但在化学反应中它也可以表现出由-1到$+7$的多种氧化态，它的化学性质可以概括为以下几个方面。

1. 碘与金属的反应

一般能与氯单质反应的金属(除了贵金属)同样也能与碘反应，只是反应活性不如氯单质。例如碘单质常温下可以和活泼的金属直接作用，与其他金属的反应需要在较高的温度下才能发生。



$$I_2 + 2Na \longrightarrow 2NaI$$



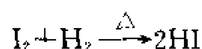
$$I_2 + Mg \longrightarrow MgI_2$$

2. 碘与非金属的反应

一般能与氯单质反应的非金属同样也能与碘的单质反应，由于碘单质的氧化能力较弱，反应活性不如氯，所以需要在较高的温度下才能发生反应。例如它与磷作用，只生成三碘化磷：



$$3I_2 + 2P \xrightarrow{燃烧} 2PI_3$$



$$I_2 + H_2 \xrightarrow{\triangle} 2HI$$

3. 碘与水的反应

①卤素与水的反应类型

内容同氟。

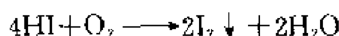
②碘与水的反应

碘在水中的溶解度最小，仅微溶于水，溶解度是 0.029g/(100g 水)。

I_2 与水不能发生像 F_2 与水发生的第一类氧化还原反应，但其逆反应可以进行，将氧气通入碘化氢溶液内就有碘析出：

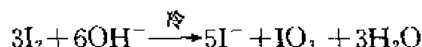


$$2I_2 + 2H_2O \neq 4HI + O_2$$



$$4HI + O_2 \longrightarrow 2I_2\downarrow + 2H_2O$$

I_2 与水不发生 Cl_2、Br_2 的第二类歧化反应，但在碱性条件下，I_2 可以发生如下的歧化反应：



$$3I_2 + 6OH^- \xrightarrow{冷} 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$$

这是由于溶液中不存在次碘酸盐 IO^-，在任何温度下，IO^- 都迅速歧化生成 I^- 和 IO_3^-：



$$\varphi^\circ_B(V) \quad IO_3^- \xrightarrow{0.14} IO^- \xrightarrow{0.49} I^-$$

4. 卤素间的置换反应

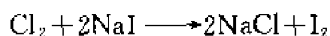
内容同氟。

5. 碘的制备

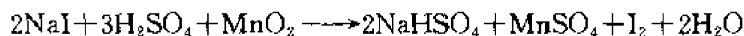
单质碘的制备一般有两种方法：

①由 I^- 制备 I_2

碘离子具有较强的还原性，很多氧化剂如 Cl_2、Br_2、MnO_2 等在酸性溶液中都能将碘离子氧化成碘单质：



$$Cl_2 + 2NaI \longrightarrow 2NaCl + I_2$$



$$2NaI + 3H_2SO_4 + MnO_2 \longrightarrow 2NaHSO_4 + MnSO_4 + I_2 + 2H_2O$$

后一反应是自海藻灰中提取碘的主要反应。析出的碘可用有机溶剂(如二硫化碳 CS_2 和四氯化碳 CCl_4)来萃取分离。

在上述反应中要避免使用过量的氧化剂，以免单质碘进一步被氧化为高价碘的化合物：



$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2IO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$$

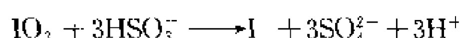
②IO_3^- 的还原

大量碘的制取来源于自然界的碘酸钠，用还原剂亚硫酸氢钠 $NaHSO_3$ 使 IO_3^- 离子还原为单质碘：



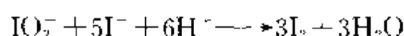
$$2IO_3^- + 5HSO_3^- \longrightarrow 3HSO_4^- + 2SO_4^{2-} + H_2O + I_2$$

实际上，上述反应是先用适量的 $NaHSO_3$ 将碘酸盐还原成碘化物：



$$IO_3^- + 3HSO_3^- \longrightarrow I^- + 3SO_4^{2-} + 3H^+$$

再将所得的酸性碘化物溶液与适量的碘酸盐溶液作用使碘析出：



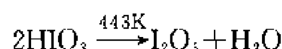
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

10.5.3 碘化氢和氢碘酸

内容同氯。

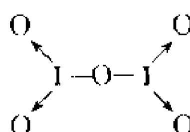
10.5.4 碘的氧化物

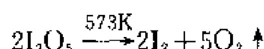
五氧化二碘 I_2O_5 是一种白色粉末状固体，它是所有卤素氧化物中最稳定的。I_2O_5 是碘酸的酸酐，它可以由碘酸加热至 443K 脱水生成：



$$2HIO_3 \xrightarrow{443K} I_2O_5 + H_2O$$

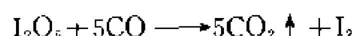
I_2O_5 在 573K 时分解为单质，它的分子结构式为：





$$2I_2O_5 \xrightarrow{573K} 2I_2 + 5O_2\uparrow$$

I_2O_5 可用作氧化剂，它可以氧化 H_2S、C_2H_4、CO 等，在合成氨工业中，用 I_2O_5 在 343K 时将 CO 定量地转变为 CO_2，以测量 CO 的含量：



$$I_2O_5 + 5CO \longrightarrow 5CO_2\uparrow + I_2$$

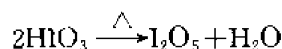
10.5.5 碘的含氧酸及其盐

1. 概述

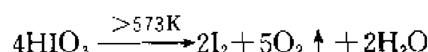
内容同氯。

2. 碘酸及其盐

碘酸 HIO_3 比氯酸和溴酸都稳定，是一种白色的固体。它受热时分解为单质 I_2 和氧气：



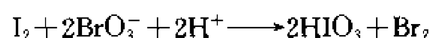
$$2HIO_3 \xrightarrow{\triangle} I_2O_5 + H_2O$$



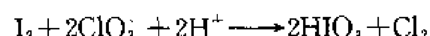
$$4HIO_3 \xrightarrow{>573K} 2I_2 + 5O_2\uparrow + 2H_2O$$

碘酸是中强酸，它的浓溶液是强氧化剂，但氧化性不如溴酸和氯酸。所以单质碘能从溴酸盐或氯酸盐的酸性溶液中置换出单质溴或氯。

	BrO_3^-/Br_2	ClO_3^-/Cl_2	IO_3^-/I_2
$\varphi_A^\ominus$ (V)	1.52	1.47	1.19

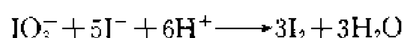


$$I_2 + 2BrO_3^- + 2H^+ \longrightarrow 2HIO_3 + Br_2$$



$$I_2 + 2ClO_3^- + 2H^+ \longrightarrow 2HIO_3 + Cl_2$$

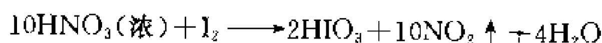
在酸性介质中，碘酸盐能氧化碘离子成单质碘，这是制备单质碘依据的方法之一：



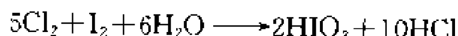
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

碘酸及其盐的制备方法有：

①用氧化剂将单质碘氧化为碘酸。例如浓硝酸与碘作用或将氯气通入碘溶液中都可以制得碘酸：



$$10HNO_3(浓)+I_2 \longrightarrow 2HIO_3+10NO_2\uparrow+4H_2O$$



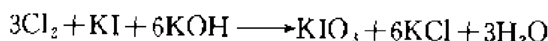
$$5Cl_2+I_2+6H_2O \longrightarrow 2HIO_3+10HCl$$

②单质碘在浓碱液中歧化可制得碘酸盐：



$$6NaOH+3I_2 \longrightarrow NaIO_3+5NaI+3H_2O$$

③氯气在碱性介质中氧化碘化物可得到碘酸盐：



$$3Cl_2+KI+6KOH \longrightarrow KIO_3+6KCl+3H_2O$$

3. 高碘酸及其盐

高碘酸一般存在两种形式——正高碘酸和偏高碘酸。

在强酸性溶液中以 H_5IO_6 的形式存在的称为正高碘酸。正高碘酸是无色单斜晶体，IO_6^{5-} 离子是八面体结构，其中碘原子采取 sp^3d^2 杂化态，I—O 键长 193pm。由于碘原子半径较大，因此其周围可以容纳 6 个氧原子(如图 10.5)。

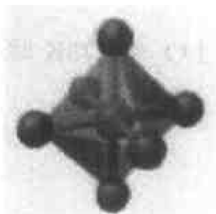
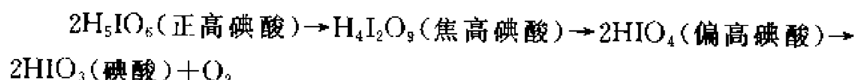


图 10.5 IO_6^{5-} 离子的八面体结构

高碘酸的另一种存在形式是 HIO_4，称为偏高碘酸，在 298K 水溶液中，高碘酸主要以偏高碘酸根 IO_4^- 离子形式存在，其中碘原子采取 sp^3 杂化态，IO_4^- 离子结构与其他高卤酸根 XO_4^- 离子结构一样为四面体，I—O 键长为 179pm(如图 10.6)。

高碘酸的酸性比高氯酸弱得多。由于电离度较低和分子中有较多的 OH^- 基团，正高碘酸在真空下加热可逐步失水转化为焦高碘酸、偏高碘酸，最后分解为碘酸：



$2H_5IO_6$(正高碘酸)$\rightarrow H_4I_2O_9$(焦高碘酸)$\rightarrow 2HIO_4$(偏高碘酸)$\rightarrow$ $2HIO_3$(碘酸)$+O_2$

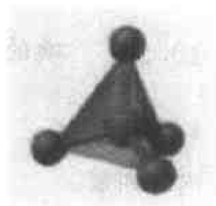
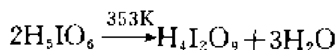
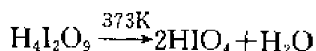


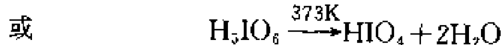
图 10.6 IO_4^- 离子的四面体结构



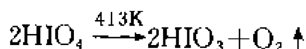
$$2H_5IO_6 \xrightarrow{353K} H_4I_2O_9+3H_2O$$



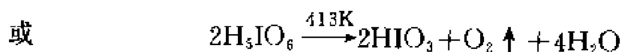
$$H_4I_2O_9 \xrightarrow{373K} 2HIO_4+H_2O$$



或 $$H_5IO_6 \xrightarrow{373K} HIO_4+2H_2O$$

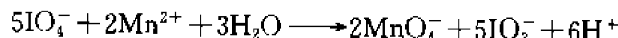


$$2HIO_4 \xrightarrow{413K} 2HIO_3+O_2\uparrow$$



或 $$2H_5IO_6 \xrightarrow{413K} 2HIO_3+O_2\uparrow+4H_2O$$

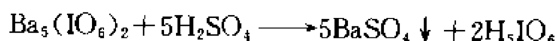
高碘酸的氧化能力比高氯酸强，是个强氧化剂，一般反应平稳而又迅速，因此在分析化学中得到应用。例如在酸性介质中，高碘酸可以将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^-：



$$5IO_4^-+2Mn^{2+}+3H_2O \longrightarrow 2MnO_4^-+5IO_3^-+6H^+$$

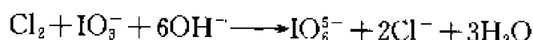
高碘酸及其盐的制备方法有：

①用硫酸与高碘酸钡作用可以制取高碘酸：



$$Ba_5(IO_6)_2+5H_2SO_4 \longrightarrow 5BaSO_4\downarrow+2H_5IO_6$$

②高碘酸盐一般难溶于水，将氯气通入碘酸盐的碱性溶液中可以得到高碘酸盐：



$$Cl_2+IO_3^-+6OH^- \longrightarrow IO_6^{5-}+2Cl^-+3H_2O$$

§10.6 砹

1940年，美国人科尔森(Corson D. R.)和麦肯齐(Mackenzie K. R.)在加利福尼亚大学用回旋加速器的α粒子轰击^{209}Bi而制得质量数为211的85号元素的同位素——砹。砹在自然界里只发现有少量存在，它多是天然放射性元素的蜕变产物，因此它是一个很不稳定的元素。砹的名称Austatine源自希腊文astatos，系“不稳定”的意思。中文音译为砹，元素符号为At。

第 11 章　I B 族元素

§11.1　I B 族元素通性

周期系第一副族元素，即第 I B 族包括铜、银、金三种元素，通常称它们为铜族元素。

铜族元素原子的价电子结构为 $(n-1)d^{10}ns^1$，从最外层电子来看，它们和碱金属一样，都只有一个 s 电子。但次外层的电子数不同，铜族元素的次外层为 18 个电子，而碱金属的次外层是 8 个电子。

由于 18 电子层结构对核的屏蔽效应比 8 电子结构小得多，使铜族元素的有效核电荷较大，对最外层 s 电子的吸引力比碱金属强，因此，与同周期的碱金属相比，铜族元素的原子半径较小；第一电离势较高；标准电极电势的数值为正值；单质的熔点、沸点、固体密度及硬度等均比碱金属的高，所以铜族元素的金属活泼性远小于碱金属。

在族中，自上而下，按铜、银、金的顺序，铜族元素的金属活泼性递减，与碱金属在族中自上而下金属活泼性递增的顺序恰恰相反。这是什么原因呢？在铜族元素中，自上而下，原子半径增加不大，而核电荷却明显增加；次外层 18 个电子对核的屏蔽效应较小，也就是有效核电荷对价电子的吸引力增大；因此表现出金属活泼性依次减弱。另一方面，从能量数据分析，固体金属形成一价水合阳离子的能量包括：

(a)固体金属升华为气态原子时吸收的升华热；

(b)气态原子电离为 M^+(气)所吸收的第一电离势；

(c)M^+(气)与水结合形成水合离子 M^+(aq)所放出的水合热。

从铜族各元素由固体金属形成 M^+(aq)过程所需的能量(即总的热效应)来看，由金属形成＋1 价水合阳离子所需要的能量，按铜、银、金的次序越来越大，所以从铜到金化学性质越来越不活泼。

铜族元素的氧化数有＋1、＋2、＋3 三种，而碱金属的氧化数只有＋1 一种。这是由于铜族元素的电子和次外层的 d 电子能量相差不大，与其他元素化合时，不仅 ns 电子能参加成键，(n－1)d电子也可以部分参加成键，因此铜族元素表现出几种氧化态。铜最常见的氧化数是＋2，银是＋1，金是＋3。

由于 18 电子结构的离子具有很强的极化力和明显的变形性，所以铜族元素一方面易形成共价化合物，另一方面由于它们离子的 d、s、p 轨道能量相差不大，能级较低的空轨道较多，所以铜族元素也易形成配合物。

铜和金是所有金属中仅有的呈现特殊颜色的两种金属。铜是紫红色，金为黄色。

铜族元素的导电性和传热性在所有金属中都是最好的，银占首位，铜次之。

由于铜族元素均是面心立方晶体，有较多的滑移面，因而都具有很好的延展性。

铜族元素的基本性质如表 11.1 所示。

表 11.1 铜族元素的基本性质

性质 \ 名称		铜	银	金
元素符号		Cu	Ag	Au
原子序数		29	47	79
相对原子质量		63.55	107.9	197.0
价电子层结构		$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
主要氧化数		+1,+2	+1	+1,+3
原子半径(pm)		117	134	134
离子半径(pm)	M^+	96	126	134
离子半径(pm)	M^{2+}	72	89	-
离子半径(pm)	M^{3+}	—	—	85
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		746	731	890
第二电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		1958	2074	1980
M^+水合热($kJ \cdot mol^{-1}$)		−582	−485	−644
M^{2+}水合热($kJ \cdot mol^{-1}$)		−2121	−	−
升华热($kJ \cdot mol^{-1}$)		331	284	385
电负性(鲍林标度)		1.90	1.93	2.54
标准电极电势 $\varphi^\ominus_A$ (V) $M^+(aq)+e^-=M(s)$		+0.521	+0.799	+1.68
单质颜色		紫红色	白色	黄色
熔点(K)		1356	1233.8	1336
沸点(K)		2868	2485	2980
固体密度($g \cdot cm^{-3}$)		8.92	10.5	19.3
导电性(Hg=1)		57	59	40
硬度(金刚石=10)		3	2.7	2.5

§11.2 铜

11.2.1 铜的发现简史

铜是古代就已知道的金属之一。一般认为，人类最先知道的第一种金属是金，其次就是铜。铜在自然界储量非常丰富，并且加工方便。铜是人类用于生产的第一种金属。最初人们使用的只是存在于自然界中的天然单质铜，用石斧把它砍下来，便可以锤打成各种器物。随着生产的发展，只使用由天然铜制造的生产工具就不敷应用了，生产的发展促使人们找到了从铜矿中取得铜的方法。含铜的矿物比较多，大多具有鲜艳而引人注目的颜色，例如：金黄色的黄铜矿 $CuFeS_2$，鲜绿色的孔雀石 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$，深蓝色的石青 $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 等，把这些矿石在空气中焙烧后形成氧化铜 CuO，再用碳还原，就得到金属铜。纯铜制成的器物太软，易弯

曲。人们发现把锡掺到铜里去，可以制成铜锡合金——青铜。青铜比纯铜坚硬，使人们制成的劳动工具和武器有了很大改进，从而人类进入了青铜器时代，结束了人类历史上的新石器时代。

西方传说，古代地中海的塞浦路斯 Cyprus 岛是出产铜的地方，由此得到铜的拉丁文名称 Cuprum 和它的元素符号 Cu。铜的英文名称是 Copper。

11.2.2 单质铜

1. 物理性质

纯铜是一种坚韧、柔软、富有延展性的紫红色而有光泽的金属，1g 的铜可以拉成 3000m 长的细丝，或压成 10 多平方米几乎透明的铜箔。纯铜的导电性和导热性很高，仅次于银，但铜比银要便宜得多。

铜可用于制造多种合金。铜的重要合金有以下几种：

黄铜——黄铜是铜与锌的合金，因色黄而得名。黄铜的机械性能和耐磨性能都很好，可用于制造精密仪器、船舶的零件、枪炮的弹壳等。黄铜敲起来声音很好听，因此锣、钹、铃、号等乐器都是用黄铜制作的。

青铜——铜与锡的合金叫青铜，因色青而得名。青铜一般具有较好的耐腐蚀性、耐磨性、铸造性和优良的机械性能。它用于制造精密轴承、高压轴承、船舶上抗海水腐蚀的机械零件以及各种板材、管材、棒材等。青铜还有一个反常的特性——"热缩冷胀"，据此用来铸造塑像，冷却后膨胀，可以使眉目更清楚。

白铜——白铜是铜与镍的合金，其色泽和银一样，银光闪闪，不易生锈。它常用于制造电器、仪表和装饰品。

2. 生物活性

铜属于生命元素，它是细胞内部氧化过程的催化剂。例如存在于人体血清中的血浆铜蓝蛋白，其相对分子质量为 151 000，含有 8 个铜原子，这种蛋白起着使血浆中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的作用。存在于哺乳动物的血红细胞、肝、脑中的铜蛋白酶，其相对分子质量为 35 000，含有 2 个铜原子，它可以催化超氧离子发生歧化反应：



$$2O_2^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

如果人体缺铜，就会造成贫血、动脉硬化、胆固醇升高、头发变白、肤色素脱失（白癜风）等病症。但铜是人体的痕量元素，食用量不能过高，过量会引起中毒。

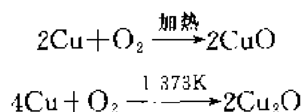
铜的生化反应机理与铜蛋白中存在 Cu(Ⅰ)-Cu(Ⅱ)氧化还原体系有密切的关系。

铜还能直接参与植物的各种代谢活动，在植物生命活动中起着重要作用。施有铜肥的土壤常能显著地提高产量，增强植物抵抗病害的能力。

3. 化学性质

铜是不太活泼的重金属元素。在常温下不与干燥空气中的氧反应。但加热时能与氧化合生成黑色的氧化铜 CuO。

如果继续在很高的温度下燃烧，就生成红色的氧化亚铜 Cu_2O。Cu_2O 有毒，广泛应用于船底漆生产中。船底漆可防止寄生的动植物在船底生长。



$$2Cu + O_2 \xrightarrow{加热} 2CuO$$

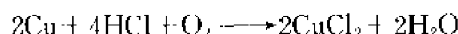
$$4Cu + O_2 \xrightarrow{1\,373K} 2Cu_2O$$

在潮湿的空气里，铜的表面慢慢生成一层绿色的铜锈，其成分主要是碱式碳酸铜：

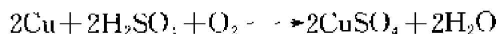


$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3 \quad (\text{或写成 } Cu_2(OH)_2 \cdot CO_3)$$

在电位顺序中，铜在氢之后，所以铜不能与稀盐酸或稀硫酸作用放出氢气。但在空气中铜可以缓慢溶解于稀酸中生成铜盐：



$$2Cu + 4HCl + O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$$



$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

铜容易被硝酸或热浓硫酸等氧化性酸氧化而溶解：



$$3Cu + 8HNO_3(\text{稀}) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

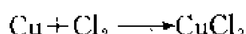


$$Cu + 4HNO_3(\text{浓}) \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$Cu + 2H_2SO_4(\text{浓}) \xrightarrow{\text{加热}} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

常温下铜就能与卤素直接化合，加热时铜还能与硫直接化合生成 CuS：

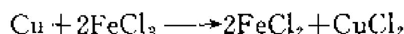


$$Cu + Cl_2 \longrightarrow CuCl_2$$



$$Cu + S \xrightarrow{\text{加热}} CuS$$

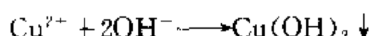
此外，铜还能与三氯化铁作用。在电子工业中，常利用 $FeCl_3$ 溶液来刻蚀铜，以制造印刷线路。



$$Cu + 2FeCl_3 \longrightarrow 2FeCl_2 + CuCl_2$$

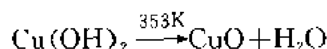
11.2.3 氢氧化铜和氧化铜

在 Cu^{2+} 离子的溶液中加入强碱，即生成淡蓝色的氢氧化铜 $Cu(OH)_2$ 絮状沉淀：



$$Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

$Cu(OH)_2$ 的热稳定性比碱金属氢氧化物差得多，受热、脱水后便分解成黑色的氧化铜 CuO：

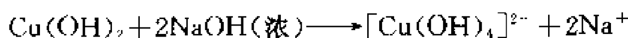


$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{353K} CuO + H_2O$$

$Cu(OH)_2$ 微显两性，既能溶于酸，也能溶于浓 NaOH 溶液中形成蓝紫色的 $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 配阴离子：

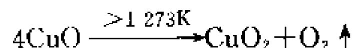


$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + 2H_2O$$



$$Cu(OH)_2 + 2NaOH(\text{浓}) \longrightarrow [Cu(OH)_4]^{2-} + 2Na^+$$

CuO 不溶于水，对热很稳定，只有在超过 1 273K 时，才会分解放出氧，并生成 Cu_2O：



$$4CuO \xrightarrow{>1\,273K} CuO_2 + O_2\uparrow$$

由此也可以看出，高温时 Cu^+ 比 Cu^{2+} 稳定，所以 CuO 在高温时可作有机物氧化剂，使气态的有机物氧化成 CO_2 和 H_2O。

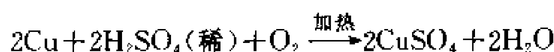
11.2.4 硫酸铜

硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 俗名胆矾或蓝矾，是蓝色斜方晶体，其水溶液也呈蓝色，故有蓝矾之称。

硫酸铜是用热的浓硫酸溶解铜屑，或在空气充足的情况下用热的稀硫酸与铜屑反应制得：

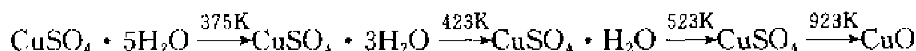


$$Cu + 2H_2SO_4(\text{浓}) \xrightarrow{\text{加热}} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$2Cu + 2H_2SO_4(稀) + O_2 \xrightarrow{加热} 2CuSO_4 + 2H_2O$$

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 在不同温度下可以逐步失水：



$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{375K} CuSO_4 \cdot 3H_2O \xrightarrow{423K} CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{523K} CuSO_4 \xrightarrow{923K} CuO$$

实验证明，各个水分子的结合力不完全一样，四个水分子以配位键与 Cu^{2+} 结合，第五个水分子以氢键与两个配位水分子和 SO_4^{2-} 结合。因此，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 可以写成 $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$，它的简单平面结构式如图 11.1 所示。

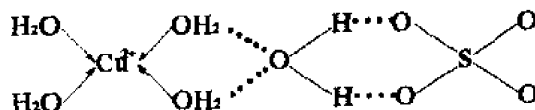


图 11.1 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的平面结构式

加热失水时，先失去 Cu^{2+} 左边的两个非氢键水，再失去 Cu^{2+} 右边的两个水分子，最后失去以氢键与 SO_4^{2-} 结合的水分子。

无水 $CuSO_4$ 为白色粉末，不溶于乙醇和乙醚，其吸水性很强，吸水后即显出特征蓝色。可利用这一性质来检验乙醚、乙醇等有机溶剂中的微量水分，并可作干燥剂使用。

$CuSO_4$ 的水溶液由于水解而呈酸性。为防止水解，配制铜盐溶液时，常加入少量相应的酸。



$$2CuSO_4 + H_2O \rightleftharpoons [Cu_2(OH)SO_4]^+ + HSO_4^-$$

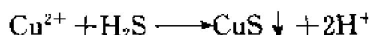
$CuSO_4$ 是制备其他铜化合物的重要原料，在电镀、电池、印染、染色、木材保存、颜料、杀虫剂等工业中都大量使用 $CuSO_4$。在农业上将 $CuSO_4$ 与石灰乳混合制得波尔多液，可用于防治或消灭植物的多种病虫害，加入贮水池中可以防止藻类生长。波尔多液配方如下：



$CuSO_4 \cdot 5H_2O : CuO : H_2O = 1 : 1 : 100$

11.2.5 硫化铜

在 Cu^{2+} 盐溶液中通入 H_2S，就生成黑色的硫化铜 CuS 沉淀：



$$Cu^{2+} + H_2S \longrightarrow CuS\downarrow + 2H^+$$

CuS 不溶于水，也不溶于稀酸，但溶于热的稀 HNO_3 中：



$$2CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \xrightarrow{加热} 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$$

CuS 的 $Ksp = 6 \times 10^{-36}$。

CuS 也溶于浓的氰化钠 NaCN 溶液中，生成 $[Cu(CN)_4]^{3-}$ 配离子。这是一个 Cu^{2+} 的氧化还原反应。反应中，CN^- 离子既是配合剂又是还原剂，使 Cu^{2+} 还原成 Cu^+。CN^- 和 $(CN)_2$ 均有剧毒。



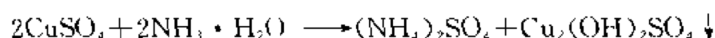
$$2CuS + 10CN^- \longrightarrow 2[Cu(CN)_4]^{3-} + 2S^{2-} + (CN)_2\uparrow$$

11.2.6 铜的配合物

Cu^{2+} 离子的外层电子构型为 $3s^23p^63d^9$，Cu^+ 离子的外层电子构型为 $3s^23p^63d^{10}$，因此，Cu^{2+} 比 Cu^+ 更容易形成配合物。常见的铜的配合物有如下几种。

1. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配阳离子

向 $CuSO_4$ 溶液中加入少量氨水，得到的不是 $Cu(OH)_2$，而是浅蓝色的碱式硫酸铜沉淀：



$$2CuSO_4+2NH_3\cdot H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4+Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow$$

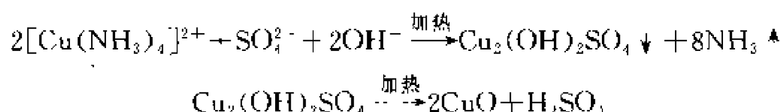
继续加入过量氨水，则浅蓝色的 $Cu_2(OH)_2SO_4$ 沉淀溶解，生成宝石蓝色的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子溶液：



$$Cu_2(OH)_2SO_4+8NH_3\longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+}+SO_4^{2-}+2OH^-$$

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子的溶液具有溶解纤维素的性能，在所得的纤维素溶液中加水或酸时，纤维素又可沉淀析出，工业上利用这种性质来制造人造丝（先把棉纤维溶解在铜氨配离子的溶液中，然后从很细的喷嘴中将溶解了棉纤维的铜氨溶液喷注于稀酸中，纤维素就会以细长而又具有蚕丝光泽的细丝状态从稀酸中沉淀出来）。

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 溶液加热即水解生成碱式盐，加强热才可得到氧化铜：



$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+}+SO_4^{2-}+2OH^-\xrightarrow{\text{加热}}Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow+8NH_3\uparrow$$

$$Cu_2(OH)_2SO_4\xrightarrow{\text{加热}}2CuO+H_2SO_4$$

2. $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 配阴离子

$Cu(OH)_2$ 溶于过量的浓碱溶液中即可生成蓝紫色的四羟基合铜 $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 配阴离子：



$$Cu(OH)_2+2OH^-(\text{浓})\longrightarrow[Cu(OH)_4]^{2-}$$

Cu^{2+} 离子有一定的氧化性，$[Cu(OH)_4]^{2-}$ 能电离出少量的 Cu^{2+}，它可以被含有醛基的葡萄糖还原成红色的氧化亚铜 Cu_2O：



$$2[Cu(OH)_4]^{2-}+C_6H_{12}O_6\longrightarrow Cu_2O\downarrow+C_6H_{12}O_7+4OH^-+2H_2O$$

或写成

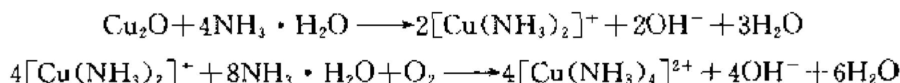


$$2Cu^{2+}+4OH^-+C_6H_{12}O_6\longrightarrow Cu_2O\downarrow+C_6H_{12}O_7+2H_2O$$

分析化学上利用这个反应测定醛，医学上利用这个反应来检验糖尿病。

3. $[Cu(NH_3)_2]^+$ 配阳离子

氧化亚铜 Cu_2O 或氯化亚铜 Cu_2Cl_2 溶于氨水形成无色的 $[Cu(NH_3)_2]^+$ 配阳离子，它很快被空气中的氧气氧化成宝石蓝色的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配阳离子。利用这种性质可以除去气体中的氧：



$$Cu_2O+4NH_3\cdot H_2O\longrightarrow 2[Cu(NH_3)_2]^++2OH^-+3H_2O$$

$$4[Cu(NH_3)_2]^++8NH_3\cdot H_2O+O_2\longrightarrow 4[Cu(NH_3)_4]^{2+}+4OH^-+6H_2O$$

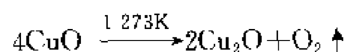
11.2.7 Cu(Ⅰ)和 Cu(Ⅱ)离子的相互转化

Cu^{2+} 和 Cu^+ 离子在不同条件下的相对稳定性，是理解铜的化学行为的关键。可以从以下两个方面来考虑这个问题。

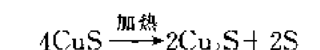
1. 离子结构

Cu^+ 的外层电子构型为 $3s^23p^63d^{10}$（d 轨道全充满），比 Cu^{2+} 的 $3s^23p^63d^9$ 的构型稳定。另外，铜的第二电离势（1 958kJ · mol^{-1}）较高，所以在固态时，Cu^+ 的化合物应该比 Cu^{2+} 的化合物稳定。

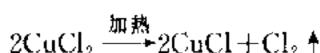
事实也正是如此：在高温下，Cu^{2+} 化合物变得不稳定，分解变成稳定的 Cu^+ 化合物。例如 CuO、CuS、$CuCl_2$、$CuBr_2$ 在高温下都分解成相应的 Cu^+ 化合物。



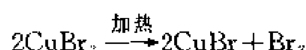
$$4CuO\xrightarrow{1\ 273K}2Cu_2O+O_2\uparrow$$



$$4CuS \xrightarrow{加热} 2Cu_2S + 2S$$



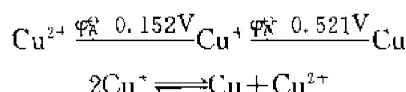
$$2CuCl_2 \xrightarrow{加热} 2CuCl + Cl_2 \uparrow$$



$$2CuBr_2 \xrightarrow{加热} 2CuBr + Br_2$$

在水溶液中，Cu^{2+}由于电荷高，半径小，有较高的水合能（$-2\ 121kJ \cdot mol^{-1}$），因此在水溶液中Cu^{2+}化合物是稳定的。

而Cu^+的电荷低，半径大，水合能只有$-582kJ \cdot mol^{-1}$，另外由铜的电势图也可以看出，Cu^+在酸性溶液中不能稳定存在，自发地歧化生成Cu^{2+}和Cu：



$$Cu^{2+} \frac{\ 0.152V\ }{} Cu^+ \frac{\ 0.521V\ }{} Cu$$

$$2Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$$

在20℃时，这个歧化反应的平衡常数$K^\ominus = [Cu^{2+}]/[Cu^+]^2 = 1.2 \times 10^6$，这说明歧化反应进行得很完全。

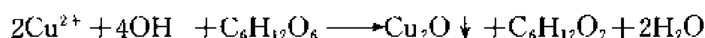
所以在水溶液中Cu^{2+}的化合物比Cu^+的化合物稳定。例如将Cu_2O溶于稀H_2SO_4中，得到的不是Cu_2SO_4，而是Cu和$CuSO_4$：



$$Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Cu + CuSO_4 + H_2O$$

2. Cu^{2+}是弱氧化剂

只有在形成难溶的亚铜化合物或亚铜的配合物时，Cu^{2+}才能被还原。在"铜的配合物"里我们已经介绍了Cu^{2+}可以被葡萄糖还原成难溶的Cu_2O：



$$2Cu^{2+} + 4OH^- + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow Cu_2O \downarrow + C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$$

又如，I^-离子可以把Cu^{2+}还原成碘化亚铜的白色沉淀：



$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI \downarrow + I_2$$

再如，铜与氯化铜在热浓盐酸中可以形成Cu^+的化合物：



$$CuCl_2 + Cu + 2HCl(浓) \xrightarrow{加热} 2H[CuCl_2]$$

由于Cu^+生成了$[CuCl_2]^-$配离子，溶液中Cu^+浓度降低到非常小，使得反应可以向右进行。由此可见，在水溶液中，Cu^+的化合物除了以沉淀或配离子的形式存在外，其余都是不稳定的。

综上所述，铜的两种氧化数的化合物，各以一定的条件而存在，当条件变化时，可以互相转化。

§11.3 银

11.3.1 银的发现简史

银是古代就已经知道的金属之一。银比金活泼，虽然它在地壳中的丰度大约是黄金的15倍，但它很少以单质状态存在，因而它的发现要比金晚。在古代，人们就已经知道开采银矿，由于当时人们取得的银的量很小，因此使得它的价值比金还贵。公元前1780～1580年间，埃及王朝的法典规定，银的价值为金的2倍，甚至到了17世纪，日本金、银的价值还是相等的。银最早用来做装饰品和餐具，后来才作为货币。

纯银是一种美丽的白色金属。银的元素符号Ag，来自它的拉丁文名称Argentum，是"浅

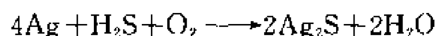
色、明亮"的意思。它的英文名称是 Silver。银具有很高的延展性，可以碾压成只有 0.00003cm 厚的透明箔，1g 重的银粒就可以拉成约 2km 的细丝。银的导热性和导电性在金属中名列前茅。

11.3.2 单质银

纯银是一种美丽的银白色的金属，它具有很好的延展性，其导电性和传热性在所有的金属中都是最高的。例如，若令汞的导电性为 1，则铜的导电性为 57，而银的导电性为 59，占首位。因此，银常用来制作灵敏度极高的物理仪器元件、各种自动化装置、火箭、潜水艇、计算机、核装置以及通信系统，所有这些设备中的大量的接触点都是用银制作的。在使用期间，每个接触点要工作上百万次，必须耐磨且性能可靠，能承受严格的工作要求。银完全能满足这种要求。

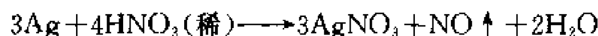
在所有金属中，银对自然光的反射性能最好，因此，银在制镜工业上占有很重要的位置。另外，银离子能杀菌。我国内蒙古一带的牧民常用银碗盛马奶，可使奶长期放置而不会变酸。

银的特征氧化数为 +1，其化学性质比铜差。常温下，甚至加热时也不与水和空气中的氧作用，但久置空气中会变黑，失去银白色的光泽。这是因为银和空气中的 H_2S 化合成黑色 Ag_2S 的缘故。



$$4Ag+H_2S+O_2 \longrightarrow 2Ag_2S+2H_2O$$

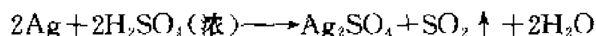
银不能与稀盐酸或稀硫酸反应放出氢气，但银能溶解在硝酸或热的浓硫酸中：



$$3Ag+4HNO_3(稀) \longrightarrow 3AgNO_3+NO\uparrow+2H_2O$$

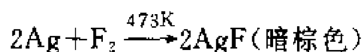


$$Ag+2HNO_3(浓) \longrightarrow AgNO_3+NO_2\uparrow+H_2O$$

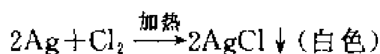


$$2Ag+2H_2SO_4(浓) \longrightarrow Ag_2SO_4+SO_2\uparrow+2H_2O$$

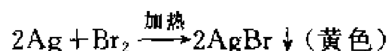
银在常温下与卤素反应很慢，在加热的条件下即可生成卤化物：



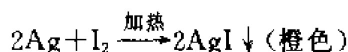
$$2Ag+F_2 \xrightarrow{473K} 2AgF(暗棕色)$$



$$2Ag+Cl_2 \xrightarrow{加热} 2AgCl\downarrow(白色)$$

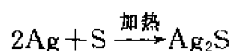


$$2Ag+Br_2 \xrightarrow{加热} 2AgBr\downarrow(黄色)$$



$$2Ag+I_2 \xrightarrow{加热} 2AgI\downarrow(橙色)$$

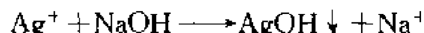
银对硫有很强的亲合势，加热时可以与硫直接化合生成 Ag_2S：



$$2Ag+S \xrightarrow{加热} Ag_2S$$

11.3.3 氧化银和氢氧化银

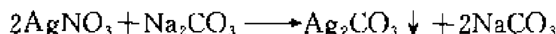
在 $AgNO_3$ 溶液中加入 NaOH 或 Na_2CO_3，首先析出的是白色的氢氧化银 AgOH 或 Ag_2CO_3，但 AgOH 或 Ag_2CO_3 在常温下极不稳定，立即脱水变为棕黑色的 Ag_2O 沉淀：



$$Ag^++NaOH \longrightarrow AgOH\downarrow+Na^+$$



$$2AgOH \longrightarrow Ag_2O\downarrow+H_2O$$



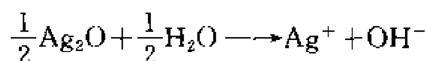
$$2AgNO_3+Na_2CO_3 \longrightarrow Ag_2CO_3\downarrow+2NaCO_3$$



$$Ag_2CO_3 \longrightarrow Ag_2O\downarrow+CO_2\uparrow$$

氧化银 Ag_2O 是一种棕黑色的固体，为共价型化合物，微溶于水，溶液呈碱性。潮湿的 Ag_2O 为中强碱。

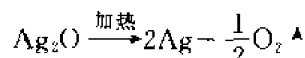
6



$$\frac{1}{2}Ag_2O+\frac{1}{2}H_2O \longrightarrow Ag^++OH^-$$

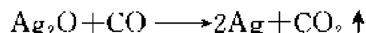
Ag_2O 在强碱溶液中比在水中容易溶解，并且形成不稳定的$[Ag(OH)_2]^-$配阴离子。

Ag_2O 的生成热很小($31kJ \cdot mol^{-1}$)，因此不稳定，加热到 573K 时即分解为银和氧：

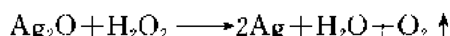


$$Ag_2O \xrightarrow{加热} 2Ag + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$$

Ag_2O 是氧化剂，它容易被 CO 或 H_2O_2 还原：



$$Ag_2O + CO \longrightarrow 2Ag + CO_2 \uparrow$$

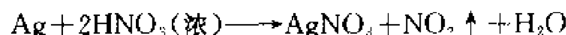


$$Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow 2Ag + H_2O + O_2 \uparrow$$

Ag_2O 和 MnO_2、Co_2O_3、CuO 的混合物能在室温下，将 CO 迅速氧化成 CO_2，因此常用于防毒面具中。

11.3.4 硝酸银

硝酸银 $AgNO_3$ 是最重要的可溶性的银盐，是一种重要的化学试剂，它的制法是：将银溶于硝酸，然后蒸发并结晶，即可得到无色透明的斜方晶体 $AgNO_3$：



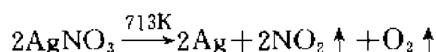
$$Ag + 2HNO_3(浓) \longrightarrow AgNO_3 + NO_2 \uparrow + H_2O$$

或



$$3Ag + 4HNO_3(稀) \longrightarrow 3AgNO_3 + NO \uparrow + 2H_2O$$

原料银一般是从精炼铜的阳极泥中得到，其中含杂质铜，因此产品中含有硝酸铜 $Cu(NO_3)_2$，根据硝酸盐的热分解温度不同，可将粗产品加热到 473K～573K，此时 $Cu(NO_3)_2$ 分解为黑色不溶于水的 CuO，将混合物中的 $AgNO_3$ 溶解后过滤除去 CuO，然后将滤液重结晶便得到纯的 $AgNO_3$。



$$2AgNO_3 \xrightarrow{713K} 2Ag + 2NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$$

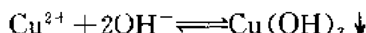


$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{473K} 2CuO + 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$$

另一种提纯的方法是向含有 Cu^{2+} 的 $AgNO_3$ 溶液中加入新沉淀出来的 Ag_2O，于是溶液中存在下列两个平衡：



$$Ag_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2AgOH \downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + 2OH^-$$



$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2 \downarrow$$

由于 $Cu(OH)_2$ 的溶度积比 AgOH 的溶度积小，因此 Cu^{2+} 大部分沉淀下来。随着 $Cu(OH)_2$ 的沉淀，Ag_2O 逐渐溶解，平衡向右移动，过滤除去 $Cu(OH)_2$ 并重结晶，可得到纯的 $AgNO_3$。

$AgNO_3$ 熔点为 481.5K，加热到 713K 时分解，如果受日光直接照射或有微量有机物存在时，也逐渐分解(反应式与热分解反应式相同)，因此，$AgNO_3$ 晶体或溶液都应装在棕色玻璃瓶内。



$$2AgNO_3 \xrightarrow{光} 2Ag + 2NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow$$

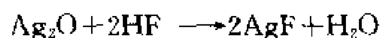
固体 $AgNO_3$ 或其溶液都是氧化剂，即使在室温下，许多有机物都能将它还原成黑色的银粉。例如硝酸银遇到蛋白质即生成黑色的蛋白银，所以皮肤或布与它接触后都会变黑。

$AgNO_3$ 对生物组织有破坏作用，10%的 $AgNO_3$ 溶液在医药上作消毒剂和腐蚀剂。大量的 $AgNO_3$ 用于制造照相底片上的卤化银。此外，$AgNO_3$ 也是一种重要的分析试剂。

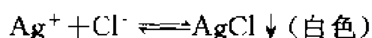
11.3.5 卤化银

将 Ag_2O 溶于氢氟酸中，然后蒸发，直至有无色晶体析出而制得 AgF。其余卤化银可在

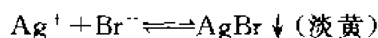
$AgNO_3$溶液中加入可溶的卤化物(如 NaCl、NaBr、KI 等)而制得:



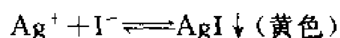
$$Ag_2O+2HF \longrightarrow 2AgF+H_2O$$



$$Ag^++Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow(白色)$$



$$Ag^++Br^- \rightleftharpoons AgBr\downarrow(淡黄)$$



$$Ag^++I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow(黄色)$$

卤化银的颜色按 F--Cl--Br--I 的顺序而加深,其中只有 AgF 易溶于水,溶解度依 Cl-Br--I 的顺序而降低。这些性质反映了从 AgF 到 AgI 键型的变化,即 AgF 为离子型化合物,AgI 为共价型化合物。

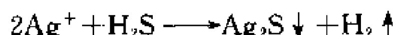
表 11.2 卤化银的性质比较

性质 \ 名称	AgF	AgCl	AgBr	AgI
颜色	白色	白色	淡黄	黄色
溶度积 K_{sp}	—	1.8×10^{-10}	5.0×10^{-13}	$9.3\times10^{-}$[illegible]
溶解度($mg\cdot dm^{-3}$)	1800000	30	5.5	0.056
熔点(K)	708	723	692	825
晶格类型	NaCl	NaCl	NaCl	ZnS
键的类型	离子	———————→		共价

AgCl、AgBr 和 AgI 都不溶于稀硝酸,它们都具有感光性,常用于照相术。

11.3.6 硫化银

在 Ag^+盐的溶液中通入 H_2S 时,能生成黑色的 Ag_2S 沉淀:



$$2Ag^++H_2S \longrightarrow Ag_2S\downarrow+H_2\uparrow$$

Ag_2S 的溶解度在 Ag^+盐中是最小的,它的溶度积 $K_{sp}=2\times10^{-49}$,但 Ag_2S 能溶于热的浓 HNO_3 或氰化钠溶液中:



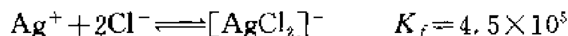
$$3Ag_2S+8HNO_3(浓) \xrightarrow{加热} 6AgNO_3+3S\downarrow+2NO\uparrow+4H_2O$$



$$Ag_2S+4CN^- \longrightarrow 2[Ag(CN)_2]^-+S^{2-}$$

11.3.7 银的配合物

Ag^+外层电子构型为 $4s^24p^64d^{10}$,具有空的外层的 5s、5p 轨道,因此,Ag^+的重要特征是容易形成配离子,例如 Ag^+能与 X^-(F^-离子除外)、NH_3、$S_2O_3^{2-}$、CN^- 等生成稳定程度不同的、2 配位的线型配离子。它们的稳定程度顺序如下:



$$Ag^++2Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^- \quad K_f=4.5\times10^5$$



$$Ag^++2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ \quad K_f=1.7\times10^7$$



$$Ag^++2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \quad K_f=1.6\times10^{13}$$



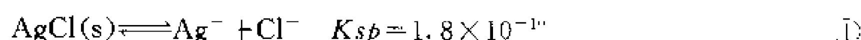
$$Ag^++2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- \quad K_f=1.0\times10^{21}$$



$$[AgCl_2]^- < [Ag(NH_3)_2]^+ < [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} < [Ag(CN)_2]^-$$

银盐的一个重要特点是多数难溶于水,能溶的只有 $AgNO_3$、Ag_2SO_4、AgF、$AgClO_4$ 等少数几种。把难溶银盐转化成配合物是溶解难溶银盐的最重要的方法。让我们看一下难溶的卤化银因生成配合物而溶解的情况。

对于下列反应：

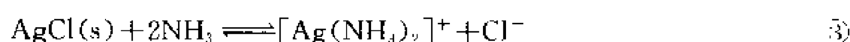


$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-} \quad K_{sp}=1.8\times10^{-10} \qquad ①$$



$$Ag^{+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{+} \quad K_f=1.7\times10^{7} \qquad ②$$

①＋②得：



$$AgCl(s) + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{+} + Cl^{-} \qquad ③$$

③式的平衡常数应该等于①式和②式平衡常数的乘积：

$$K=K_{sp}\times K_f=1.8\times10^{-10}\times1.7\times10^{7}=3.1\times10^{-3}$$

按上述相同的方法可分别计算出难溶的 AgBr 和 AgI 因与氨水生成$[Ag(NH_3)_2]^{+}$配离子而在氨水中的溶解情况：

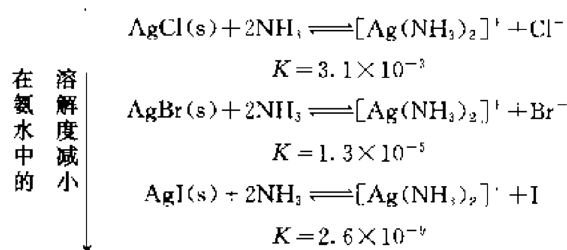


图 11.2 难溶的卤化银在氨水中的溶解情况

由上述的平衡常数的大小可以看出：AgCl 能较好地溶解在氨水中，而 AgBr 和 AgI 却难溶于氨水中，它们与氨水作用的平衡常数都较小。

按同样的方法计算出难溶的卤化银与$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$配离子的关系：

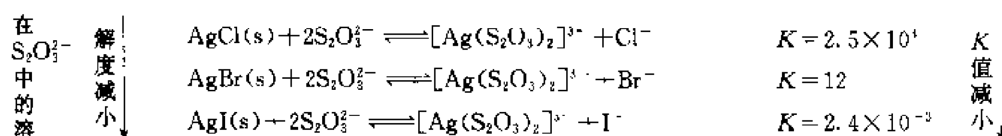


图 11.3 难溶的卤化银在硫代硫酸钠溶液中的溶解情况

上述平衡常数的大小说明：AgCl 易溶于硫代硫酸钠溶液中，AgBr 能溶于硫代硫酸钠溶液中，而 AgI 微溶于硫代硫酸钠溶液中。

同理，难溶的卤化银与$[Ag(CN)_2]^{-}$的关系如下：

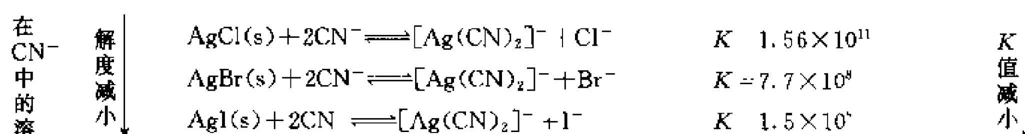
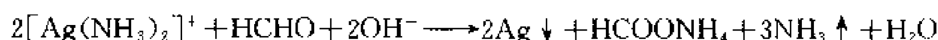


图 11.4 难溶的卤化银在氰化钠溶液中的溶解情况

上述平衡常数的大小说明：AgCl 和 AgBr 能很好地溶于氰化钠溶液中，AgI 易溶于氰化钠溶液中。

银配离子有很大的实际意义，它们广泛地用于电镀工业、照相技术等方面。例如$[Ag(NH_3)_2]^{+}$能均匀地释放出 Ag^{+} 而被甲醛或葡萄糖等还原，生成银镜。暖水瓶胆上镀银就是利用这个原理。



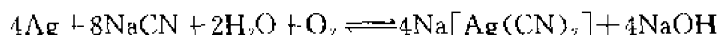
$$2[Ag(NH_3)_2]^{+} + HCHO + 2OH^{-} \longrightarrow 2Ag\downarrow + HCOONH_4 + 3NH_3\uparrow + H_2O$$

银镜反应可以用来鉴别醛和酮，因为在同样条件下，酮不发生银镜反应。

电镀银时不用 $AgNO_3$ 等简单的银盐溶液，而用银配离子溶液，这是因为生成银配离子后的标准电极电势（$[Ag(NH_3)_2]^+/Ag$ 的 $\varphi_A^\ominus=0.38V$）比简单银盐的标准电极电势（Ag^+/Ag 的 $\varphi_A^\ominus=0.799V$）低得多。

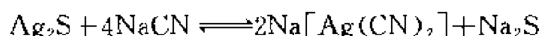
要注意，镀银后的银氨溶液不能贮存，因放置时（天热时不到一天）会析出有强爆炸性的氮化银 Ag_3N 沉淀，所以要加盐酸破坏掉溶液中的银氨配离子，使之转化为 AgCl 而回收。

$[Ag(CN)_2]^-$ 配离子特别稳定，$K_f=1.0\times10^{21}$，是氰化法提取银的基础，广泛用于银的冶炼中。将银矿或回收的银以氰化法浸取，然后用锌或铝还原，即可得粗产品，再通过电解法制成纯银。

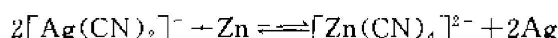


$$4Ag+8NaCN+2H_2O+O_2 \rightleftharpoons 4Na[Ag(CN)_2]+4NaOH$$

或



$$Ag_2S+4NaCN \rightleftharpoons 2Na[Ag(CN)_2]+Na_2S$$



$$2[Ag(CN)_2]^-+Zn \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}+2Ag$$

§11.4 金

11.4.1 金的发现简史

卡尔·马克思在他的《政治经济学批判》中提到："金实际上是人类所发现的第一种金属。"从古代遗迹的发掘中，发现金制的物件和古代人类石制的用具并存在一起，这说明人类在石器时代就已经发现并使用了金。金是古代最早已知的元素之一。

金在地壳中的含量比较少，而且分散。在自然界中，金绝大部分以单质状态存在，在许多河流的砂床上，它和砂子混合在一起；在一些岩石中，它和岩石掺杂在一起，不易获得。另外，由于它的化学惰性，使它不论在哪里，都不受空气和水的作用，也不溶于一般的化学溶剂中。它发出固有的黄色光泽，吸引着人们的注意，因而金是一种贵重金属。

金和银最早被人们用来制作装饰品，后来作为货币，这两种应用一直传到今天。

金的拉丁文名称 Aurum 来自 Aurora 一词，是"灿烂"的意思，它的英文名称是 Gold，元素符号是 Au。

11.4.2 单质金

金是一种柔软的、黄色的金属，是所有元素中延展性最强的一个。1g 金能抽成长达 3km 长的金丝，或压成厚约 0.0001mm 的金箔。这样薄的金箔看上去几乎透明，而略带绿色或蓝色。

金是贵金属，常用于电镀、镶牙和饰物制作。金还是国际通用货币。一个国家的黄金储量可在一定程度上衡量一个国家的经济实力。金、银、铜又称为"货币金属"，是金属货币的主要成分。

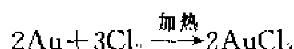
金的化学性质不活泼，在加热时也不与空气中的氧作用。它也不能与稀酸或浓酸作用，而只能溶解于王水中：



$$Au+4HCl+HNO_3 \longrightarrow H[AuCl_4]+NO\uparrow+2H_2O$$

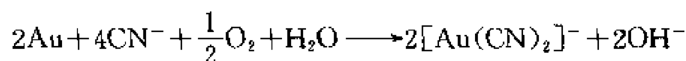
金不能与氧或硫直接作用，但金与干燥的卤化物在加热时能反应，例如：金在 473K 时与

Cl_2 作用可以得到褐红色的晶体 $AuCl_3$：

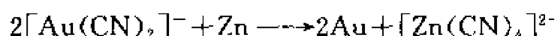


$$2Au+3Cl_2 \xrightarrow{加热} 2AuCl_3$$

在空气存在下金还能溶解于氰化物溶液中形成 $[Au(CN)_2]^-$ 离子。这是氰化法提取金的基础，广泛用于金的冶炼中。用锌或铝还原 $[Au(CN)_2]^-$ 溶液，即可得粗金产品。



$$2Au+4CN^-+\frac{1}{2}O_2+H_2O \longrightarrow 2[Au(CN)_2]^-+2OH^-$$



$$2[Au(CN)_2]^-+Zn \longrightarrow 2Au+[Zn(CN)_4]^{2-}$$

金在化合物中表现为+3 和+1 两种氧化数，但以+3 氧化数为最稳定。

由金的标准电极电势图来看，在酸性溶液中，Au^+ 容易歧化为 Au^{3+} 和 Au：

$$\varphi_A^\ominus: Au^{3+} \xrightarrow{1.41} Au^+ \xrightarrow{1.68} Au$$

$$\varphi_右^\ominus > \varphi_左^\ominus$$



$$3Au^+ \rightleftharpoons Au^{3+}+2Au$$

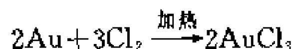
$$K^\ominus=\frac{[Au^{3+}]}{[Au^+]^3}=10^{13}$$

歧化反应的 $K^\ominus=10^{13}$，因此 Au^+ 在水溶液中不能存在，即使是溶解度很小的 AuCl 也要歧化。

但 Au^+ 的配合物（如 $[Au(CN)_2]^-$）却很稳定，所以仍能在水溶液中存在，$[Au(CN)_2]^-$ 的 $K_f=2.0\times10^{38}$。

11.4.3 三氯化金

三氯化金 $AuCl_3$ 是一种褐红色的晶体，金与氯气在 473K 时作用可制得 $AuCl_3$ 晶体：



$$2Au+3Cl_2 \xrightarrow{加热} 2AuCl_3$$

$AuCl_3$ 无论在气态或固态，它都是以二聚体 Au_2Cl_6 的形式存在，基本上是平面正方形结构：

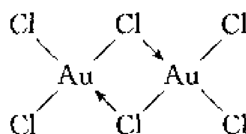


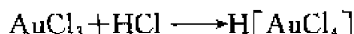
图 11.5 $AuCl_3$ 的二聚体结构

$AuCl_3$ 在加热到 523K 时开始分解成 AuCl 和 Cl_2，在 538K 时开始升华但并不熔化，说明其共价性显著。



$$AuCl_3 \xrightarrow{523K} AuCl+Cl_2\uparrow$$

将 $AuCl_3$ 溶于盐酸中，可生成 $[AuCl_4]^-$ 配阴离子溶液，蒸发此溶液，能够得到亮黄色的氯金(Ⅲ)酸水合晶体 $H[AuCl_4]\cdot4H_2O$。



$$AuCl_3+HCl \longrightarrow H[AuCl_4]$$

氯金酸及其盐（如黄色的氯金酸钠 $Na[AuCl_4]_2\cdot H_2O$）不仅能溶于水，而且还能溶于乙醚或乙酸乙酯等有机溶剂中，因此可以用这些溶剂来萃取金。

氯金酸铯 $Cs[AuCl_4]$ 的溶解度非常小，可用它来鉴定金元素。

第12章　ⅡB族元素

§12.1　ⅡB族元素通性

周期系第二副族元素，即第ⅡB族包括锌、镉、汞三种元素，通常称它们为锌族元素。

锌族元素原子的价电子层结构为$(n-1)d^{10}ns^2$，最外电子层和碱土金属一样，只有2个s电子，但是碱土金属原子次外层具有8个电子(Be只有2个电子)，而锌族元素原子的次外层有18个电子，所以ⅡB族与ⅡA族在性质上有很大差别。

由于18电子层结构对原子核的屏蔽效应比8电子结构小得多，因此锌族元素的有效核电荷较大，对最外层s电子的吸引力比碱土金属强。与同周期的碱土金属相比，其原子半径和离子半径(M^{2+})都较小，电负性和电离势比碱土金属大，所以锌族元素没有碱土金属那么活泼。

从标准电极电势来看，锌族元素的活泼性不仅小于碱土金属，而且在族中自上而下，按锌、镉、汞的顺序，金属活泼性依次降低，这恰与碱土金属的活泼性顺序相反，而和铜族元素的变化趋势相同。

这种变化趋势的原因与铜族元素相似：

①在锌族元素中自上而下，原子半径增加不大，而核电荷却明显增加，有效核电荷对价电子的吸引力增大，因此表现出金属活泼性依次减弱。

②另一方面从能量数据分析，固体金属形成正二价水合阳离子时，所需要的能量按Zn、Cd、Hg的次序越来越大，所以从Zn到Hg表现出金属活泼性依次减弱。

锌族元素的标准电极电势值比同周期的铜族元素更负，所以锌族元素比铜族元素活泼。另一方面，从能量变化上分析，由Cu转化为Cu^{2+}(aq)所需要的能量为914kJ·mol^{-1}，比同周期的Zn转化为Zn^{2+}(aq)所需能量709.4kJ·mol^{-1}大得多，所以铜没有锌活泼，铜族与锌族元素的金属活泼性次序是：



$$Zn>Cd>H>Cu>Hg>Ag>Au$$

铜族元素为d电子刚好填满d轨道$(n-1)d^{10}ns^1$，s电子与d电子的电离势之差较小，所以在配位体适宜的条件下尚能失去1～2个d电子而形成+2或+3氧化态，它们仍能保持着过渡元素的同族中从上到下高价氧化态稳定性增加的总趋势。

而锌族元素，因为d轨道已经填满，从满层中失去电子更加困难，s电子与d电子的电离势之差远比铜族元素的大，所以锌族元素一般只失去2个s电子而显+2氧化态。只有Hg有+1氧化态的亚汞离子Hg_2^{2+}能够稳定存在。这是由于Hg原子中$4f$电子对$6s$的屏蔽作用较小，使得Hg的第一电离势特别高(1 007kJ·mol^{-1})，与氡Rn的第一电离势(1 037kJ·mol^{-1})相近，于是使得$6s$电子很难失去(惰性电子对效应)，而宁愿共用，形成[—Hg：Hg—]$^{2+}$离子。或者说，Hg原子的外三层的电子层结构为32、18、2，这是一种封闭的饱和结构，在Hg_2^{2-}中每个原子Hg仍保持这种封闭结构，这就是汞单质以液态出现和表现一定惰性的结构原因。因此，锌族元素在族中自上而下不再保持过渡元素的高价氧化态稳定性增加的总趋势，而表现出

类似 p 区主族元素的在族中自上而下，由于惰性电子对效应，低氧化态趋于稳定的趋势。

锌、镉、汞单质都是银白色的金属，其中锌略带蓝色。

表 12.1 锌族元素的基本性质

性质 \ 名称	锌	镉	汞
元素符号	Zn	Cd	Hg
原子序数	30	48	80
相对原子质量	65.392	112.41	200.59
价电子层结构	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
主要氧化数	+2	+2，+1	+2，+1
原子半径(pm)	125	148	149
M^{2+}离子半径(pm)	74	97	110
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	906	868	1007
第二电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	1733	1631	1810
第三电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	3833	3616	3300
M^{2+}水合热($kJ \cdot mol^{-1}$)	−2060.6	−1824.2	−1849.7
气化热($kJ \cdot mol^{-1}$)	116	100	58.6
电负性(鲍林标度)	1.65	1.69	2.00
密度($g \cdot cm^{-3}$)	7.133	8.65	13.546
熔点(K)	693	594	234
沸点(K)	1180	1038	630
硬度(金刚石=10)	2.5	2.0	液态
标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ (V)			
$M^{2+}+2e^- \rightarrow M$	−0.763	−0.403	+0.854
$M(OH)_2+2e^- \rightarrow M+2OH^-$	−1.245	−0.809	—
$HgO+H_2O+2e^- \rightarrow Hg+2OH^-$	—	—	+0.098

表 12.2 锌族原子转化为 $M^{2+}(aq)$ 时的能量变化

性质 \ 名称	锌	镉	汞
升华热($kJ \cdot mol^{-1}$)	131	112	61.9
第一、二电离势之和($kJ \cdot mol^{-1}$)	2639	2499	2817
M^{2+}水合热($kJ \cdot mol^{-1}$)	−2060.6	−1824.2	−1849.7
总的热效应($kJ \cdot mol^{-1}$)	709.4	786.8	1029.2

锌族金属的特点主要表现为低熔点和低沸点，其熔点、沸点不仅低于碱土金属，而且还低于铜族金属，并按 Zn→Cd→Hg 的顺序下降。汞是金属中熔点最低的，是室温下唯一的液态金属，有流动性。锌族金属为低熔点金属。原因是最外层的 s 电子成对。由于惰性电子对效应，稳定性增加，而且这种稳定性随着原子序数的增加而增高。在汞原子里，这一对电子最稳定，所以

金属键最弱，因此在室温下为液体。锌、镉的 s 电子对也有一定的稳定性，所以金属间的结合力较弱，熔点、沸点当然也就比较低。

§12.2 锌

12.2.1 锌的发现简史

锌也是人类自远古时就知道其化合物的元素之一。锌矿石和铜熔化制得合金——黄铜，早为古代人们所利用。但金属状锌的获得比铜、铁、锡、铅要晚得多，一般认为这是由于碳和锌矿共热时，温度很快高达 1 000℃以上，而金属锌的沸点是 906℃，故锌即成为蒸气状态，随烟散失，不易为古代人们所察觉，只有当人们掌握了冷凝气体的方法后，单质锌才有可能被获得。

世界上最早发现并使用锌的是中国。早在 10～11 世纪，中国首先大规模生产锌。明朝末年宋应星所著的《天工开物》一书中有世界上最早的关于炼锌技术的记载。锌的生产过程非常简单：将炉甘石(即菱锌矿石)装满在陶罐内密封，堆成锥形，罐与罐之间的空隙用木炭填充，将罐打破，就可以得到提取出来的金属锌锭。锌的实际应用可能比《天工开物》成书年代还早。

锌的名称来源于拉丁文 Zincum，意思是"白色薄层"或"白色沉积物"，它的元素符号 Zn 也来源于此，其英文名称是 Zinc。

12.2.2 锌的简介

纯锌具有银白色的金属光泽，然而在空气中锌却呈灰蓝色。这是因为锌的化学性质比较活泼，与空气中的水、二氧化碳和氧气发生了化学反应，生成一层极薄的碱式碳酸锌：



$$4Zn + 2O_2 + 3H_2O + CO_2 \longrightarrow ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$$

这层薄膜保护着里面的锌不再生锈。根据这个道理，人们用锌来保护铁。

白铁皮、铅丝(镀锌的铁丝)、自行车的辐条、五金零件和仪表螺丝等都是镀锌制品。镀上锌的白铁皮，表面上有一层美丽的冰花，那就是锌的晶体。白铁皮比马口铁要耐用得多。马口铁是镀锡制品，只要碰破了一块，就会很快被腐蚀掉。而白铁皮即使碰破一大块，也不会很快被腐蚀。这是因为在金属活动顺序 K、Ca、Na、Mg、Al、Zn、Fe、Sn、Pb、H、Cu、Hg、Ag、Pt、Au 里，金属的活泼性依次由强减弱，Zn 比 Fe 活泼，Fe 又比 Sn 活泼，所以活泼的 Zn 比 Fe 容易失去电子被氧化变成锌的二价离子而发生锈蚀，从而保护了 Fe 不受腐蚀；而 Sn 不如 Fe 活泼，只能眼睁睁地看着 Fe 被腐蚀掉却爱莫能助。这就是焊锡补的脸盆反而烂得更快的原因。Zn 正是发挥了这种"牺牲自己，保护他人"的长处，使人们在水闸、水下钢柱、船舰的尾部、船锚和锅炉内壁，将 Zn 块镶嵌在钢铁的表面，充当防锈的卫士。Zn 块不断地被锈蚀而消瘦，以致最终被新的 Zn 块替换上去，却保护了它相邻的钢铁安居乐业。

据统计，全世界生产的 Zn 有 40%用来制造镀锌的钢板、管材和白铁皮。Zn 是 Fe 的忠诚卫士。此外，Zn 还用来制造 Zn-Cu 合金——黄铜和干电池等。

锌是人体必需的微量元素之一，是人体多种蛋白质的核心组成部分，它在生命活动过程中起着转运物质和交换能量的"生命齿轮"作用。人若缺锌，骨骼生长和性发育都会受到影响，缺锌的人常常表现出食欲不好，味觉不灵敏，伤口不易愈合等症状。但过多摄入锌对人体有害，会引起头晕、呕吐和腹泻等。

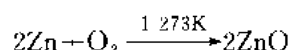
锌也是植物生长不可缺少的元素，硫酸锌就是一种常用的微量元素肥料。

锌的主要矿物有闪锌矿 ZnS、菱锌矿 $ZnCO_3$、红锌矿 ZnO 和常与铅矿共生的铅锌矿。

锌的化学性质和镉相近，与铜和铝相似，是比较活泼的金属元素。

①在加热条件下，Zn 可以和大多数非金属反应。例如：

Zn 在空气中燃烧生成白色的 ZnO：

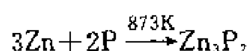


$$2Zn+O_2 \xrightarrow{1\,273K} 2ZnO$$

Zn 和卤素、P、S 直接化合生成卤化锌、磷化锌和硫化锌等等：



$$Zn+X_2 \xrightarrow{\triangle} ZnX_2 \quad (X=F、Cl、Br、I)$$



$$3Zn+2P \xrightarrow{873K} Zn_3P_2$$



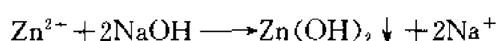
$$Zn+S \xrightarrow{\triangle} ZnS$$

②Zn 和 Al 相似，是两性金属，既能溶于酸又能溶于强碱生成锌酸盐。但 Zn 与 Al 又有区别，Zn 与氨水能形成配合离子而溶于氨水中，Al 则不溶于氨水。

③Zn 是一种强还原剂，能与多种物质发生氧化还原反应。例如 Zn 能将铜盐溶液中的铜的二价离子还原为单质铜；能将 CO_2 还原为 CO 等等。

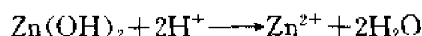
12.2.3 氢氧化锌和氧化锌

在 Zn^{2+} 的可溶盐的溶液中加入适量的碱，可以沉淀出白色的氢氧化锌：



$$Zn^{2+}+2NaOH \longrightarrow Zn(OH)_2\downarrow +2Na^+$$

$Zn(OH)_2$ 是两性的氢氧化物，既可溶于酸生成锌盐，又可溶于强碱生成四羟基合锌酸根配离子(或称为锌酸盐)：

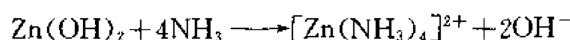


$$Zn(OH)_2+2H^+ \longrightarrow Zn^{2+}+2H_2O$$



$$Zn(OH)_2+2OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

$Zn(OH)_2$ 还能溶于氨水中生成四氨合锌酸根配离子，而 $Al(OH)_3$ 则不溶于氨水：



$$Zn(OH)_2+4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-$$

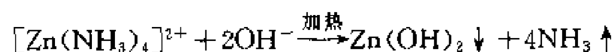
这也是区别 $Al(OH)_3$ 和 $Zn(OH)_2$ 的方法之一。

$Zn(OH)_2$ 受热时易脱水生成白色的氧化锌 ZnO：



$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{\triangle} ZnO+H_2O$$

$[Zn(OH)_4]^{2-}$ 和 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 在加热或加酸的条件下，配离子解体，又生成 $Zn(OH)_2$：



$$[Zn(NH_3)_4]^{2+}+2OH^- \xrightarrow{加热} Zn(OH)_2\downarrow +4NH_3\uparrow$$

$Zn(OH)_2$ 和 ZnO 都是共价型的化合物。$Zn(OH)_2$ 常常用作造纸的填料。

ZnO 是一种著名的白色颜料，俗名锌白。它的优点是遇到 H_2S 气体不变黑，因为 ZnS 也是白色的。在加热时，ZnO 由白、浅黄逐步变为柠檬黄色，冷却后黄色便褪去。利用这一特性，把它掺入油漆或加入温度计中，做成变色油漆或变色温度计。

因 ZnO 有收敛性和一定的杀菌能力，故在医药上常调制成软膏使用。ZnO 还可用作催化剂。

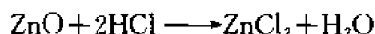
在 Zn^{2+} 盐中加入 Na_2CO_3 溶液，得到的是碱式碳酸锌的白色沉淀，而不是 $Zn(OH)_2$：



$$Zn^{2+}+3CO_3^{2-}+2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2\cdot CO_3\downarrow +2HCO_3^-$$

12.2.4 氯化锌

用 Zn 或 ZnO 与盐酸反应，均可得到 $ZnCl_2$ 的溶液。经浓缩冷却就会析出 $ZnCl_2 \cdot H_2O$ 晶体：



$$ZnO + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

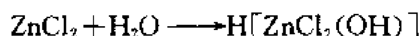


$$ZnCl_2 + 2H_2O \xrightarrow{加热} Zn(OH)_2Cl + 2HCl\uparrow$$

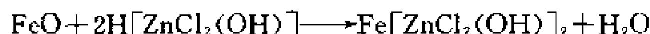
如果将溶液蒸干，得到碱式氯化锌而得不到无水 $ZnCl_2$，这是因为 $ZnCl_2$ 水解造成的。要制备无水 $ZnCl_2$，一般要在干燥的 HCl 气氛中加热脱水。

无水 $ZnCl_2$ 是白色、容易潮解的固体，它的溶解度是固体盐中最大的。283K 时，每 100g 水中可溶解 333g 的 $ZnCl_2$。它的吸水性很强，在有机化学中常用作去水剂和催化剂。

$ZnCl_2$ 浓溶液中，由于生成一羟基二氯合锌配合酸而具有显著的酸性，因此该溶液能溶解金属氧化物，例如氧化亚铁 FeO：



$$ZnCl_2 + H_2O \longrightarrow H[ZnCl_2(OH)]$$



$$FeO + 2H[ZnCl_2(OH)] \longrightarrow Fe[ZnCl_2(OH)]_2 + H_2O$$

$ZnCl_2$ 的浓溶液通常称为焊药水，在焊接金属时用它溶解、清除金属表面上的氧化物而不损害金属表面。水分蒸发后，熔化的盐覆盖在金属的表面，使之不再氧化，从而保证焊接金属间的直接接触。

12.2.5 硫化锌

硫化锌是一种白色的金属硫化物。

将 Zn 或 ZnO 和 S 一起加热，或在锌盐溶液中加入 $(NH_4)_2S$ 溶液，均可得到 ZnS：

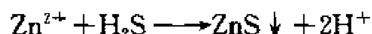


$$2ZnO + 2S \longrightarrow 2ZnS + O_2\uparrow$$



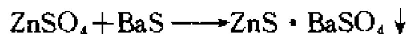
$$Zn^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow ZnS + 2NH_4^+$$

在锌盐溶液中通入 H_2S 气体也会得到 ZnS，但 ZnS 沉淀不完全。因为 ZnS 溶于稀盐酸，但不溶于醋酸。在沉淀过程中，$[H^+]$浓度增加，阻碍了 ZnS 的进一步沉淀：



$$Zn^{2+} + H_2S \longrightarrow ZnS\downarrow + 2H^+$$

ZnS 可用作白色颜料，它同 $BaSO_4$ 共沉淀所形成的混合晶体 $ZnS \cdot BaSO_4$ 叫做锌钡白，俗称立德粉，是一种优良的白色颜料：



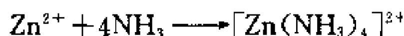
$$ZnSO_4 + BaS \longrightarrow ZnS \cdot BaSO_4\downarrow$$

ZnS 在 H_2S 气氛中灼烧即转变为晶体 ZnS，在晶体 ZnS 中加入微量的 Cu、Ag 或 Mn 的化合物作为活化剂，经光照射后能发出不同颜色的荧光：加银为蓝色，加铜为黄绿色，加锰为橙色。这种光叫做冷光。夜光表的表盘和指针所发出的光就是这种光。因此，ZnS 是制作荧光屏、夜光表等的重要荧光物质，这种材料称作荧光粉。

12.2.6 锌的配合物

由于 Zn^{2+} 离子为 18 电子层结构 $3s^23p^63d^{10}$，具有很强的极化力和明显的变形性，因此有较强的生成配合物的倾向。

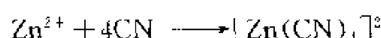
Zn^{2+} 能与氨水反应，生成稳定的无色的氨配合物：



$$Zn^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

$$K_f = 5.0 \times 10^8$$

Zn^{2+}与氰化钾生成很稳定的氰化物：



$$Zn^{2+} + 4CN^- \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}$$

$$K = 5.0 \times 10^{16}$$

§12.3　镉

12.3.1　镉的发现简史

镉在地壳中的含量比同族元素锌和汞少得多，而且比一些稀有金属铒、铽等也少。镉虽然也有和闪锌矿 ZnS 以及辰砂 HgS 相似的硫化镉 CdS 矿，但很少单独存在，常常以极少量形式被包含在锌矿中。金属镉的沸点为 765℃，比锌更容易挥发，它的氧化物和硫化物也比对应的锌化合物易于挥发，因此在用高温法炼锌时，镉和它的化合物便逸出，逃避了人们对它的注意。这些情况就注定了镉不能先于锌而被人们发现。在人们逐渐认识更多的元素并经过仔细的化学分析后，才把它从含锌的化合物中找出来。

镉是德国哥廷根大学化学兼药学教授斯特罗迈耶(Fridrich Stromeyer，1776～1835)于1817 年发现的。当时他兼任政府委托的药商视察员。他在视察药商的过程中，发现萨尔兹奇特制药厂用碳酸锌代替普通氧化锌出售。该厂负责人告诉他，他们厂的碳酸锌一经烧至红热时，即出现黄色。他们曾怀疑其中含有铁，但在生产前，已经从锌中除去铁，而且在氧化锌中也检查不出丝毫铁的存在。碳酸锌加热后不能转变成白色氧化锌的事实引起了斯特罗迈耶的兴趣。他把这种"氧化锌"溶于硫酸中，通入硫化氢气体，即有混合的硫化物沉淀析出。滤出沉淀，充分洗涤，用浓盐酸溶解沉淀物，然后蒸发至干，以除去多余的酸。蒸发后所得残渣用水溶解，再加入足够多的碳酸铵溶液，使沉淀物中可能有的锌和铜重新溶解，发现仍然有一部分不溶的白色沉淀($CdCO_3$)，洗净白色沉淀物，煅烧，得到褐色氧化物(CdO)。斯特罗迈耶将此氧化物与烟炱(烟气凝结而成的黑灰，实为碳单质)混合，放在玻璃曲颈瓶中加热，冷却后，得到有光泽的蓝灰色金属。

由于发现的新金属存在于锌中，因此，斯特罗迈耶根据含锌的矿石——菱锌矿(又称异极矿)的名称 Calamine，把这种新金属称为"Cadmium"，元素符号定为 Cd，中文译作镉。

12.3.2　单质镉

镉是一种灰色而有光泽的金属，它的化学性质和 Zn 很相似，但活性比 Zn 稍差。我们主要从 Cd 的化学性质和用途两个方面来介绍 Cd。

Cd 的化学性质主要表现在以下四个方面：

①在加热条件下，Cd 可以和大多数非金属反应。例如：

Cd 在空气中燃烧生成棕灰色的氧化镉 CdO：

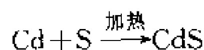


$$2Cd + O_2 \xrightarrow{燃烧} 2CdO$$

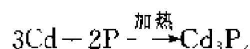
Cd 与卤素、硫、磷、硒等在高温下化合生成卤化镉、硫化镉、磷化镉和硒化镉等：



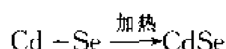
$$Cd + X_2 \xrightarrow{加热} CdX_2 \quad (X = F、Cl、Br、I)$$



$$Cd + S \xrightarrow{加热} CdS$$



$$3Cd+2P \xrightarrow{加热} Cd_3P_2$$



$$Cd+Se \xrightarrow{加热} CdSe$$

②镉不溶于水，能溶于硝酸、醋酸，在稀盐酸和硫酸中缓慢溶解，同时放出氢气：



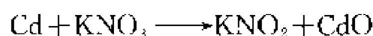
$$Cd+2HCl(稀) \longrightarrow CdCl_2+H_2\uparrow$$



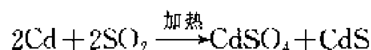
$$Cd+2H_2SO_4(稀) \longrightarrow CdSO_4+H_2\uparrow$$

镉不溶于碱。

③镉具有还原性，能将硝酸盐还原成亚硝酸盐，将 SO_2 还原成 S^{2-}：



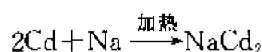
$$Cd+KNO_3 \longrightarrow KNO_2+CdO$$



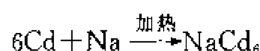
$$2Cd+2SO_2 \xrightarrow{加热} CdSO_4+CdS$$

④镉能与多种金属反应生成合金。例如：

与 Na 共热生成二镉化钠和六镉化钠：



$$2Cd+Na \xrightarrow{加热} NaCd_2$$



$$6Cd+Na \xrightarrow{加热} NaCd_6$$

由镉和汞生成的镉汞齐有塑料一样的特点，在加热时软化，而在人体温度下却很硬，是常用的补牙材料。在铜里加入少量的Cd，能够增加韧性却不会降低铜的导电性；在铁铝合金中加入Cd，可以减少合金的膨胀系数，是制造钟表零件的合适材料；Cd 与 Cu、Mg 形成的合金是制造轴承的好材料。Cd 的熔点比较低，在多数低熔点的合金中均含有镉。

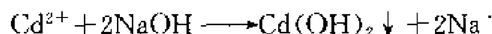
镉和锌一样是常用的电镀材料，由于 Cd 比 Zn 的化学活泼性差，因此，镀镉比镀锌更耐腐蚀，特别耐碱的腐蚀。所以在航空、航海及用于湿热环境中的产品零件，大多采用镀镉。

在原子反应堆中，由于镉吸收中子的效率高，因此镉是制造原子反应堆用控制棒的理想材料。

镉不是人体所需要的元素，对人体有害而无益。金属镉本身虽无毒，但镉的化合物大部分都毒性较大。人、畜若食用了含镉化合物的粮食，饮用了含镉化合物的水，镉就会在人体中积累。镉能取代骨骼中的钙，造成以骨骼损伤为主的中毒病症，叫骨痛病。电镀工厂流出来的未经处理的废水中就含有镉化合物，因此含镉废水必须加以处理，否则影响人、畜的健康。

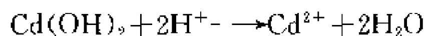
12.3.3 氢氧化镉和氧化镉

在 Cd^{2+} 的可溶盐的溶液中加入适量的碱，可以沉淀出白色的氢氧化镉 $Cd(OH)_2$：



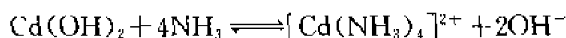
$$Cd^{2+}+2NaOH \longrightarrow Cd(OH)_2\downarrow+2Na^+$$

$Cd(OH)_2$ 酸性特别弱，基本为碱性氢氧化物，所以 $Cd(OH)_2$ 不易溶于强碱中，只溶于酸中：



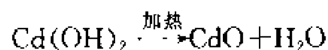
$$Cd(OH)_2+2H^+ \longrightarrow Cd^{2+}+2H_2O$$

但 $Cd(OH)_2$ 能溶于氨水中，能溶解是由于 Cd^{2+} 与 NH_3 生成了四氨合镉配离子：



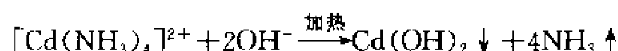
$$Cd(OH)_2+4NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-$$

$Cd(OH)_2$ 受热时易脱水生成棕灰色的 CdO：



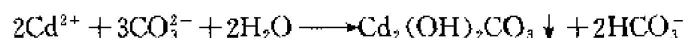
$$Cd(OH)_2 \xrightarrow{加热} CdO+H_2O$$

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ 在加热或加酸的条件下，氨配离子解体，又生成 $Cd(OH)_2$：



$Cd(OH)_2$ 和 CdO 都是共价型化合物，其共价性比 $Zn(OH)_2$ 和 ZnO 强。

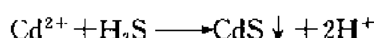
在 Cd^{2+} 的可溶盐的溶液中加入 Na_2CO_3 溶液，得到的是白色的碱式碳酸镉，而不是 $Cd(OH)_2$：



12.3.4 硫化镉

硫化镉 CdS 是一种黄色的金属硫化物。

在 Cd^{2+} 盐溶液中通入 H_2S 气体，便会得到黄色的 CdS 沉淀。CdS 的溶度积比 ZnS 小，它不溶于稀酸，但能溶于浓盐酸、浓硫酸和热的稀硝酸中，溶解反应与 CuS 相似。而 ZnS 可溶于稀酸，所以控制溶液的酸度，可以使 Zn^{2+}、Cd^{2+} 分离。



CdS 的 $Ksp=3.6\times10^{-27}$

ZnS 的 $Ksp=1.2\times10^{-23}$

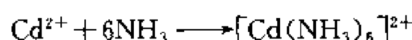


CdS 是一种黄色的颜料，俗称镉黄。它具有优良的耐光、耐热、耐碱性能，可用作绘画颜料和油漆等。

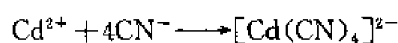
12.3.5 镉的配合物

由于 Cd^{2+} 离子为 18 电子层结构 $4s^24p^64d^{10}$，具有较强的极化力和明显的变形性，因此有较强的生成配合物的倾向。

Cd^{2+} 与氨水反应，生成稳定的无色的氨配合物。Cd^{2+} 与氰化钾能生成很稳定的氰配合物：



$K_f=1.4\times10^6$



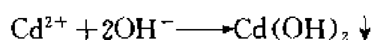
$K_f=1.3\times10^8$

12.3.6 含镉废水的处理

化学工业、冶炼、电镀等生产部门是含镉、汞废水的重要来源。含镉废水的处理方法主要有如下几种。

1. 中和沉淀法

在含镉废水中加入石灰、电石渣，使 Cd^{2+} 离子变为难溶的 $Cd(OH)_2$ 沉淀：



2. 离子交换法

Cd^{2+} 离子比水中其他离子与阳离子交换树脂有较强的结合力，能优先交换，从而达到分离的目的。

含镉废水的处理方法还有气浮法、碱性氯化法等。

§12.4 汞

12.4.1 汞的发现简史

汞在常温下是唯一呈液态的金属。人类在古代就发现了汞，它的使用历史在金属中仅次于金、银、铜、锡、铁和铅。

汞在自然界中的分布量很小，可是自然界中汞有时却以游离态的形式存在，形成一个银光闪闪的水银湖。但汞更多的是以化合态——硫化汞的形式存在。硫化汞在我国俗称朱砂、丹砂或辰砂。由于它具有鲜红的色泽，因此很早就被人们用来作为红色颜料。殷墟出土的甲骨文上涂有丹砂，在甘肃省发掘出的石器时代的墓葬中发现有丹砂，这些都可以证明我国在有史以前就使用了天然的硫化汞。把天然硫化汞放在空气中燃烧，就可以得到汞。它具有较大的比重，强烈的金属光泽，特殊的流动状态，它还能够溶解金、银、铜、锡、铁、铅等多种金属，形成柔软的合金——汞齐。

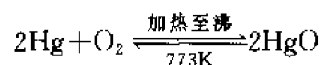
汞的希腊文原意是"液态的银"。在我国，汞的俗称为水银，如水似银，形象地描绘了它的直观物理性质。古罗马的博物学家普林尼把汞称为 Hydrargyrum，这一词正是今天汞的拉丁名称。它由 Hydra（水）和 argyrum（银）组成，其元素符号因此定为 Hg，英文名称是 Mercury。

12.4.2 单质汞

汞是室温下唯一呈液态的金属。它有流动性。我们主要从 Hg 的化学性质和用途两个方面来介绍 Hg。

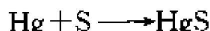
汞的化学性质不如 Zn 和 Cd 活泼，例如：

①在加热至沸的条件下，Hg 才缓慢地与氧作用生成氧化汞 HgO，但在 773K 以上又重新分解成氧和汞。



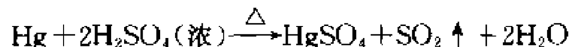
$$2Hg + O_2 \underset{773K}{\overset{加热至沸}{\rightleftharpoons}} 2HgO$$

汞与硫磺粉直接研磨即能生成硫化汞。这种反常的活泼性缘于汞是液态，研磨时 Hg 与 S 的接触面积较大，且二者亲和力较强，故容易形成 HgS：



$$Hg + S \longrightarrow HgS$$

②Hg 不与稀酸反应，只溶于热的浓 H_2SO_4 或 HNO_3 中：

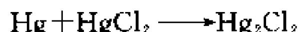


$$Hg + 2H_2SO_4(浓) \xrightarrow{\triangle} HgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$



$$3Hg + 8HNO_3 \xrightarrow{\triangle} 3Hg(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

③Hg 具有还原性，Hg 与 $HgCl_2$ 一起研磨可制得氯化亚汞 Hg_2Cl_2：



$$Hg + HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2$$

④汞常被称为"金属溶剂"，因为它能溶解多种金属（如 Na、K、Ag、Au、Zn、Sn、Pb 等）而形成"汞齐"。"齐"是我国古代对合金的称谓。例如常见的钠汞齐，由于它与水的反应比纯金属钠要平稳，因此在有机合成中常用钠汞齐作还原剂。另外，利用汞能溶解 Au、Ag 的性质，常在冶金中用汞齐法提取这些贵金属。

铁不能和汞作用，因此可以用铁器来贮存汞。

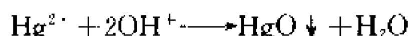
由于汞具有流动性，在 273K ~573K 之间体积膨胀系数很均匀，又不润湿玻璃，故用来作温度计。汞的密度很大，室温下的蒸气压很低，宜于制造气压计、血压计等。汞蒸气在电弧中能导电，并辐射高强度的可见光和紫外线，可作太阳灯，用于医疗方面。利用汞的高密度、导电性和流动性，在实验工作中常用汞作液封和大电流断路继电器。

汞及其化合物大多有毒，汞元素对人体是有害的。例如汞蒸气吸入人体会产生慢性中毒，使人牙齿松动、毛发脱落、神经错乱等。汞的挥发性很强，超过任何一种金属。因此在使用汞时不许撒落在实验桌或地面上。若万一撒落务必尽量收集起来，对于遗留在缝隙处的汞，可以撒上硫磺粉，使汞转化成难溶的 HgS；也可以倒入饱和的铁盐溶液，使其氧化而除去。储藏汞必须密封，若不密封则应在表面覆盖一层 10%NaCl 溶液或乙二醇、甘油等，以免汞挥发出来。

汞的有机化合物能对水域造成严重的污染。人喝了含汞的水或食用了被汞污染的鱼后，汞在人体内积累使人中毒，破坏人的中枢神经系统，给人造成不可治愈的伤害。

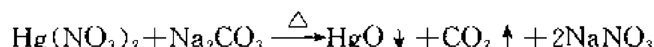
12.4.3 氢氧化汞和氧化汞

在 Hg^{2+} 离子的可溶盐溶液中加入碱，析出的不是 $Hg(OH)_2$，而是桔黄色的 HgO，$Hg(OH)_2$ 在室温下不存在：



$$Hg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow HgO\downarrow + H_2O$$

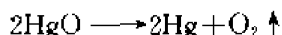
在 $Hg(NO_3)_2$ 溶液中加入 Na_2CO_3 溶液，可以得到红色的 HgO：



$$Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\triangle} HgO\downarrow + CO_2\uparrow + 2NaNO_3$$

黄色和红色 HgO，二者晶体结构相同；颜色不同仅仅是由于晶粒大小不同所致，黄色的晶粒细小，红色的晶粒较大。

HgO 为共价型化合物，不够稳定，受热易分解，在 573K 时分解为汞与氧：

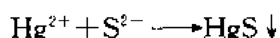


$$2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2\uparrow$$

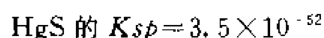
HgO 为碱性氧化物，只溶于酸，不溶于碱。

12.4.4 硫化汞

在 Hg^{2+} 的可溶盐溶液中通入 H_2S 气体或加入 Na_2S 溶液，便可得到黑色的 HgS 沉淀：

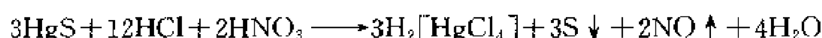


$$Hg^{2+} + S^{2-} \longrightarrow HgS\downarrow$$

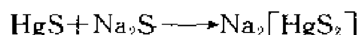


HgS 的 $Ksp = 3.5\times10^{-52}$

HgS 是金属硫化物中溶解度最小的一个，它不溶于浓 HNO_3，只能溶于王水或浓的 Na_2S 溶液中。溶于王水生成四氯合汞酸根配离子，溶于 Na_2S 生成二硫合汞酸根配离子：



$$3HgS + 12HCl + 2HNO_3 \longrightarrow 3H_2[HgCl_4] + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$



$$HgS + Na_2S \longrightarrow Na_2[HgS_2]$$

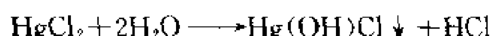
黑色的 HgS 加热到 659K 时可以转变为比较稳定的红色变体。因此，HgS 有黑、红两种颜色。

12.4.5 二氯化汞

二氯化汞 $HgCl_2$ 是一种白色针状晶体，微溶于水，有剧毒。医院里用 $HgCl_2$ 的稀溶液作手术刀剪的消毒剂。

$HgCl_2$ 是共价型分子，熔融时不导电。它的熔点较低(549K)，易升华，故俗称升汞。

$HgCl_2$ 在水中稍有水解(大量以 $HgCl_2$ 分子存在),在 NH_3 水中氨解生成白色的氨基氯化汞沉淀,二者的反应很相似:

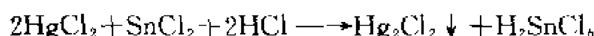


$$HgCl_2+2H_2O \longrightarrow Hg(OH)Cl\downarrow+HCl$$



$$HgCl_2+2NH_3 \longrightarrow Hg(NH_2)Cl\downarrow+NH_4Cl$$

在酸性溶液中,$HgCl_2$ 是个较强的氧化剂,可以被还原剂 $SnCl_2$ 还原成氯化亚汞 Hg_2Cl_2 的白色沉淀或单质 Hg:



$$2HgCl_2+SnCl_2+2HCl \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow+H_2SnCl_6$$

如果 $SnCl_2$ 过量,生成的 Hg_2Cl_2 可以进一步被还原成黑色的金属汞,使沉淀变黑:

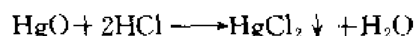


$$Hg_2Cl_2+SnCl_2+2HCl \longrightarrow 2Hg\downarrow+H_2SnCl_6$$

$HgCl_2$ 和 $SnCl_2$ 的反应常用来检验 Hg^{2+} 离子或 Sn^{2+} 离子。

$HgCl_2$ 的制备方法如下:

①将 HgO 溶于 HCl 即可得到 $HgCl_2$ 的白色沉淀:



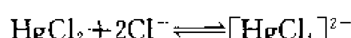
$$HgO+2HCl \longrightarrow HgCl_2\downarrow+H_2O$$

②将 $HgSO_4$ 或 $Hg(NO_3)_2$ 与 NaCl 的混合物加热,利用 $HgCl_2$ 易升华的性质,可从产物混合物中得到 $HgCl_2$:



$$HgSO_4+2NaCl \xrightarrow{\triangle} HgCl_2+Na_2SO_4$$

$HgCl_2$ 能溶解于含过量 Cl^- 离子的溶液中,这是由于生成了四氯合汞酸根配离子而溶解:



$$HgCl_2+2Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$$

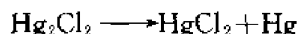
12.4.6 氯化亚汞

氯化亚汞 Hg_2Cl_2 是一种不溶于水的白色粉末,无毒,因味略甜,俗称甘汞,医药上用作轻泻剂。化学上常用作甘汞电极。

在亚汞化合物中,汞的氧化数为+1。汞是以双聚体 Hg_2^{2+} 的形式出现的,其结构为 $^+Hg:Hg^+$,即两个 Hg^+ 共价结合,Hg_2^{2+} 中 Hg 的共价数是 2。

亚汞盐多数是无色的,大多数微溶于水,和 Hg^{2+} 离子不同,亚汞离子 Hg_2^{2+} 一般不易形成配离子。

Hg_2Cl_2 在光照射下容易分解成汞和氯化汞,所以应该把 Hg_2Cl_2 贮存在棕色瓶中。



$$Hg_2Cl_2 \longrightarrow HgCl_2+Hg$$

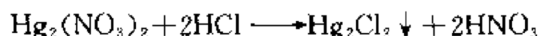
在白色的 Hg_2Cl_2 上加入氨水,则立刻变黑,是因为生成了比 Hg_2Cl_2 更难溶的 $Hg(NH_2)Cl$,促使 Hg_2^{2+} 歧化。$Hg(NH_2)Cl$ 原是白色沉淀,但产物之一金属汞是黑色分散的细珠,因此沉淀是黑灰色的。这个反应可用来区分 Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+}。如果被检验的 Hg_2^{2+} 不是氯化物,则应该先加入一些 Cl^- 离子,再加氨水。



$$Hg_2Cl_2+2NH_3 \longrightarrow Hg(NH_2)Cl\downarrow+Hg\downarrow+NH_4Cl$$

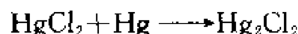
Hg_2Cl_2 的制备方法如下:

①在硝酸亚汞溶液中加入盐酸,就生成 Hg_2Cl_2 沉淀:



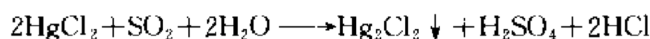
$$Hg_2(NO_3)_2+2HCl \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow+2HNO_3$$

②将氯化汞和汞一起研磨可制得 Hg_2Cl_2:



$$HgCl_2+Hg \longrightarrow Hg_2Cl_2$$

③用 SO_2 代替 Hg 做还原剂,将 $HgCl_2$ 还原成 Hg_2Cl_2:



$$2HgCl_2+SO_2+2H_2O \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + H_2SO_4+2HCl$$

从标准电极电势看：

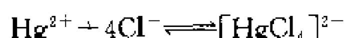
$$\varphi_A^{\ominus}(V): SO_4^{2-}/H_2SO_3=0.17, HgCl_2/Hg_2Cl_2=0.53, Hg_2Cl_2/Hg=0.268$$

因此 SO_2 有将 Hg_2Cl_2 继续还原成 Hg 的可能。为了保证仅还原到 Hg_2Cl_2 为止，必须有过量的 $HgCl_2$ 存在，以使其与万一生成的 Hg 继续作用生成 Hg_2Cl_2。

12.4.7 汞的配合物

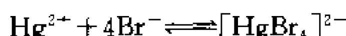
Hg^{2+} 离子的外层电子构型为 18 电子层结构 $5s^25p^65d^{10}$，因此具有很强的极化力和明显的变形性，Hg^{2+} 的配合物比 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 稳定得多。

Hg^{2+} 能和卤离子（F^- 离子除外）、NH_3、SCN^-、CN^- 等形成四配位的配离子，其中以 CN^- 的配合物最稳定。Hg^{2+} 与卤离子形成配合物的稳定性依 Cl→Br→I 的顺序增强。



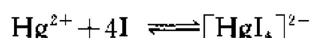
$$Hg^{2+}+4Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$$

$$K_f^{\ominus}=1.2\times10^{15}$$



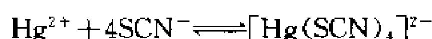
$$Hg^{2+}+4Br^- \rightleftharpoons [HgBr_4]^{2-}$$

$$K_f^{\ominus}=1.0\times10^{21}$$



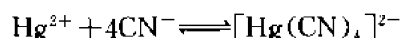
$$Hg^{2+}+4I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}$$

$$K_f^{\ominus}=6.8\times10^{29}$$



$$Hg^{2+}+4SCN^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_4]^{2-}$$

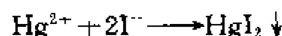
$$K_f^{\ominus}=1.7\times10^{21}$$



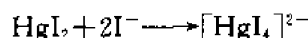
$$Hg^{2+}+4CN^- \rightleftharpoons [Hg(CN)_4]^{2-}$$

$$K_f^{\ominus}=2.5\times10^{41}$$

Hg^{2+} 与过量的 KI 反应，首先产生红色的碘化汞沉淀，该沉淀能溶于过量的 KI 中，生成无色的四碘合汞酸根配阴离子：

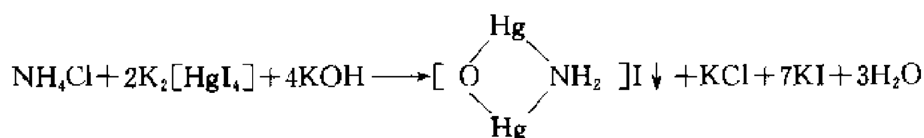


$$Hg^{2+}+2I^- \longrightarrow HgI_2\downarrow$$



$$HgI_2+2I^- \longrightarrow [HgI_4]^{2-}$$

$K_2[HgI_4]$ 和 KOH 的混合溶液称为奈斯勒试剂。如果溶液中有微量 NH_4^+ 存在，滴入该试剂则立即生成有特殊红棕色的碘化氨基氧合二汞（Ⅱ）沉淀：

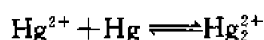


$$NH_4Cl+2K_2[HgI_4]+4KOH \longrightarrow [O(Hg)_2NH_2]I\downarrow+KCl+7KI+3H_2O$$

这个反应常用来鉴定 NH_4^+ 或 Hg^{2+} 离子。

12.4.8 汞离子的相互转化

Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} 在溶液中存在着如下平衡：



$$Hg^{2+}+Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$$

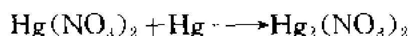
$$K^{\ominus}=\frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]}=166$$

该平衡关系式的平衡常数 $K^{\ominus}=166$，表明在平衡时 Hg^{2+} 绝大多数转变成 Hg_2^{2+} 离子。另外，从汞的电势图可以看出，Hg_2^{2+} 离子不像 Cu^+ 那样容易歧化。

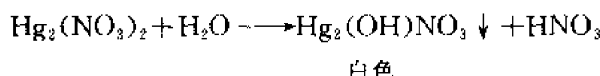


$\varphi^{\ominus}$(左)>$\varphi^{\ominus}$(右)

因此，上述平衡关系常用作亚汞盐的制备。用Hg^{2+}的化合物与金属汞反应即可得到相应的亚汞盐。例如把$Hg(NO_3)_2$溶液与过量的金属 Hg 一起振荡，则可生成硝酸亚汞$Hg_2(NO_3)_2$：



$Hg(NO_3)_2$和$Hg_2(NO_3)_2$都是无色、易溶于水的汞盐，但容易水解，配制溶液时需加入稀HNO_3以抑制其水解：



$Hg_2(NO_3)_2$在空气中易被氧化成$Hg(NO_3)_2$。

从平衡关系式看，它的$K^{\ominus}$值不是很大，平衡可向两个方向移动，所以如果加入一种试剂能与Hg^{2+}离子形成沉淀或配合物时，就会大大降低平衡关系中Hg^{2+}离子的浓度，使平衡向左，加速Hg_2^{2+}歧化反应的进行而生成Hg^{2+}的相应化合物。例如在Hg_2^{2+}溶液中加入强碱OH^-、H_2S、NH_3、CO_3^{2-}或络合剂(如I^-、CN^-等)时，就会发生下列反应：









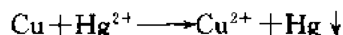
这意味着Hg^{2+}与Hg_2^{2+}在一定条件下可以相互转化，而Hg_2^{2+}的化合物一般不如Hg^{2+}的化合物稳定。

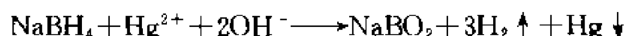
12.4.9 含汞废水的处理

化学工业、冶炼、电镀等生产部门是含镉、汞废水的主要来源。含汞废水的处理方法主要有以下两种。

1. 金属还原法

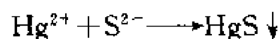
用铜屑、铁屑、铝屑、锌粒、硼氢化钠等作还原剂，置换出强酸性含汞废水中的汞：





2. 化学沉淀法

对于不同浓度、不同种类的汞盐废水，均可采用以S^{2-}离子作沉淀剂，使之与Hg^{2+}生成 HgS 沉淀的方法处理含汞废水：



含汞废水的处理方法还有活性炭吸附法、电解法、离子交换法、微生物法等。

第 13 章　ⅢB 族元素

§13.1　ⅢB 族元素通性

在介绍第ⅢB 族之前，我们首先要对过渡元素的范围作出明确的规定：过渡元素包括从ⅢB 族到第Ⅷ族的 8 个直列，以及 8 个直列之外的、周期表底端的镧系元素和锕系元素，统称为过渡元素。这些元素都是金属，也称为过渡金属。

根据电子结构的特点，又可把过渡元素分为外过渡元素和内过渡元素两大组。

外过渡元素：包括从第ⅢB 族到第Ⅷ族的 8 个直列、不包括镧以外的镧系元素和锕以外的锕系元素。在这些元素的原子中，它们的最后一个电子填充在 d 轨道上，它们的 $(n-1)$ 轨道均未填满，其结构特点一般是 $(n-1)d^{1\sim9}ns^{1\sim2}$，所以也称它们为 d 区元素。

内过渡元素是指镧系和锕系元素。这些元素原子中的最后一个电子填充在 f 轨道上，其结构特点一般是 $(n-2)f^{1\sim14}(n-1)d^{0\sim2}ns^{1\sim2}$，通常称内过渡元素为 f 区元素。

第ⅢB 族——钪副族包括钪、钇、镧、锕四种元素，不包括镧以外的镧系元素和锕以外的锕系元素。钪族元素属于 d 区元素。它们在地壳中的丰度(质量分数)分别是：钪，5×10^{-6}；钇，2.8×10^{-5}；镧，1.8×10^{-5}；锕，痕量。

钪族元素原子的价电子层结构是 $(n-1)d^1ns^2$，它们容易失去 3 个电子得到 d^0 构型，生成 +3 氧化态，与它们的族数相一致。钪、钇、镧、锕只生成 +3 氧化态化合物。

钪族元素原子的价电子层中的这 1 个 d 电子对它们化学性质的影响不大，最外层的 2 个 s 电子与碱土金属的电子构型相似，所以钪族元素的性质较活泼并接近于碱土金属。例如它们在空气中能迅速地被氧化，与水反应则放出氢气，还能溶于酸等。

钪族元素在族中自上而下，随着原子序数的增大，它们的共价半径和离子半径逐渐增大(见表 13.2 和表 13.3)；电离势值也逐渐降低，其金属的活泼性自上而下逐渐增强。这一点与 s 区主族元素的变化规律是一样的，而与其他各副族元素的变化规律正相反。

d 区各副族元素(第ⅢB 族除外)，在同一族中自上而下金属的活泼性依次减弱。这一点与 s 区主族元素不同，其原因可以从它们的核电荷和原子半径来考虑。

d 区元素由于受镧系收缩的影响，第三过渡系元素(第 6 周期)与相应的第二过渡系元素(第 5 周期)相比，原子半径增加很少，甚至没有变化。这样在同一族中自上而下随着原子序数的增加，原子半径增加不大，而核电荷却增加较多，使得其对外层电子的吸引力增强，造成其化学活泼性依次减弱。

钪族元素的基本性质如表 13.1 所示。

表 13.1 钪族元素的基本性质

性质 \ 名称	钪	钇	镧	锕
元素符号	Sc	Y	La	Ac
原子序数	21	39	57	89
相对原子质量	44.956	88.906	138.91	227.03
价电子层结构	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
主要氧化数	+3	+3	+3	+3
共价半径(pm)	144	162	169	—
M^{3+}离子半径(pm)	73.2	89.3	101.6	118
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	631	616	541	—
第二电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	1235	1187	1100	—
第三电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	2393	1968	1852	—
电负性(鲍林标度)	1.36	1.22	1.10	1.10
密度($g \cdot cm^{-3}$)	2.989	4.34	6.166	—
熔点(K)	1814	1795	1194	1323
沸点(K)	3104	3611	3730	3473
标准电极电势 $\varphi^\ominus$(V) $M^{3+}+3e^- \rightarrow M$	−2.077	−2.372	−2.522	−2.6

表 13.2 *d* 区各元素原子的共价半径(单位:pm)

周期 \ 族	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ		
4	Sc 144	Ti 136	V 122	Cr 118	Mn 117	Fe 117	Co 116	Ni 115
5	Y 162	Zr 145	Nb 134	Mo 130	Tc 127	Ru 125	Rh 125	Pd 128
6	La 169	Hf 144	Ta 134	W 130	Re 128	Os 126	Ir 129	Pt 130

表 13.3 *d* 区各元素的离子半径(单位:pm)

周期 \ 族	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ		
4	Sc^{3+} 73.2	Ti^{4+} 68	V^{5+} 59	Cr^{6+} 52	Mn^{7+} 46	Fe^{2+} 75	Co^{2+} 72	Ni^{2+} 70
5	Y^{3+} 89.3	Zr^{4+} 80	Nb^{5+} 70	Mo^{6+} 62	Tc^{7+} 97.9	Ru^{2+} 81	Rh^{2+} 80	Pd^{2+} 85
6	La^{3+} 101.6	Hf^{4+} 79	Ta^{5+} 69	W^{6+} 62	Re^{7+} 56	Os^{2+} 88	Ir^{2+} 92	Pt^{2+} 124

§13.2 钪

1869 年，门捷列夫曾预言"类硼"元素的存在。1879 年，瑞典化学家尼尔森(Nilson L. F.，1840～1899)用光谱分析法分析一种从斯堪的那维亚半岛采集来的硅铍钇矿和黑稀金矿时，发现其中含有一种新元素，它的特征几乎与门捷列夫曾预言的第 21 号元素"类硼"完全符合。尼尔森将"类硼"命名为"Scandium"，用来纪念矿产地斯堪的那维亚半岛。Scandium 的中译名为"钪"，元素符号为 Sc。

§13.3 钇

早期的化学家把任何不溶于水而且不受加热影响的物质都称为"土"。1794 年，34 岁的芬兰化学家兼矿物学家加多林(Gadolin J.，1760～1852)从瑞典斯德哥尔摩附近的小镇——意托比(Ytterby)的一个采石场所产生的一种黑色矿物(硅铍钇矿)中，用分级结晶的方法分离该矿时发现了一种"新土"(即钇土，实为氧化钇)。它被命名为 Yttrium，意为在意托比镇发现的。中译名为钇，元素符号为 Y。后人为了纪念加多林的功绩，把意托比镇的这种黑色的矿石命名为加多林矿(Gadotinite)。尽管当时加多林得到的钇还不纯，但至今加多林仍被认为是稀土元素的第一发现人。

§13.4 镧系元素

13.4.1 镧系元素通性

在周期系中，你知道什么是镧系元素、什么是稀土元素吗？它们的电子层结构和性质有什么特点？它们在科学技术和生产中扮演了什么样的角色？

周期表中从原子序数为 57 号的镧到原子序数为 71 号的镥共 15 种元素，它们的化学性质十分相似，都位于周期表中第ⅢB 族，第 6 周期镧的同一格内，但它们不是同位素。同位素的原子序数是相同的，只是质量数不同。而这 15 种元素，不仅质量数不同，原子序数也不同，称这 15 种元素为镧系元素，用 Ln 表示。它们组成了第一内过渡系元素。

镧系元素以及与镧系元素在化学性质上相近的、在镧系元素格子上方的钇和钪，共 17 种元素总称为稀土元素，用 RE 表示。按照稀土元素的电子层结构及物理和化学性质，把钆以前的 7 个元素：La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm 和 Eu 称为轻稀土元素或铈组稀土元素；钆和钆以后的 7 个元素：Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu，再加上 Sc 和 Y 共 10 个元素，称为重稀土元素或钇组稀土元素。

"稀土"的名称是 18 世纪遗留下来的。由于当时这类矿物相当稀少，提取它们又很困难，它们的氧化物又和组成土壤的金属氧化物 Al_2O_3 很相似，因此取名"稀土"。实际上稀土元素既不"稀少"，也不像"土"。它们在地壳中的含量为 0.01534%，其中丰度最大的是铈，在地壳中的含量占 0.0046%，其次是钇、钕、镧等。铈在地壳中的含量比锡还高，钇比铅高，即使比较少见的铥，其总含量也比人们熟悉的银或汞多，所以稀土元素其实并不稀少。这些元素全部是金属，人们有时也称它们为稀土金属。

我国稀土矿藏遍及 18 个省(区),是世界上储量最多的国家。内蒙古自治区包头的白云鄂博矿是世界上最大的稀土矿。在我国,具有重要工业意义的稀土矿物有氟碳铈矿 $Ce(CO_3)F$ 和独居石矿 $RE(PO_4)$,它们是轻稀土的主要来源。磷钇矿 YPO_4 和褐钇铌矿 $YNbO_4$ 则是重稀土的主要来源。

我们从以下几个方面来讨论镧系元素的通性。

1. 价电子层结构

目前根据原子光谱和电子束共振实验得到的镧系元素原子的电子层结构是:根据电子填充的一般规律,由于 $4f$ 能级的能量介于 $6s$ 和 $5d$ 之间,由表 13.4 中可见,从第 57 号元素镧开始,新增加的电子填充在 $4f$ 能级上,应该 $4f$ 能级充满后再填充到 $5d$ 能级上去。但是,根据洪特规则的特例,等价轨道在全充满、半充满或全空的状态下是比较稳定的,所以第 57 号元素镧的价电子层结构是 $4f^0 5d^1 6s^2$(全空),不是 $4f^1 6s^2$;第 58 号元素铈的价电子层结构不是 $4f^2 6s^2$,而是 $4f^1 5d^1 6s^2$;第 64 号元素钆的价电子层结构不是 $4f^8 6s^2$,而是 $4f^7 5d^1 6s^2$(半充满);第 71 号元素镥的价电子层结构是 $4f^{14} 5d^1 6s^2$,$4f$ 轨道已经填满,余下的一个电子填充在 $5d$ 轨道上。

由于镧系元素原子最外面两层电子结构相似,而在 $4f$ 内层上不同,最外两个电子层对 $4f$ 轨道有较强的屏蔽作用,尽管 $4f$ 能级中电子数不同,但它们的化学性质受 $4f$ 电子数的影响很小,所以镧系元素表现为化学性质非常相似。例如它们常见的氧化态都是+3。

$4f$ 电子在化学反应中基本不参加成键,这一点与 d 区过渡元素是完全不同的(过渡元素中的 d 电子是参加成键的)。$4f$ 轨道不论是充满的还是未充满的,对其元素的化学性质虽没什么影响,但对它们化合物的光谱和磁性是有影响的。

表 13.4 镧系元素原子的电子层结构

原子序数	元素名称	元素符号	最外三个电子层的结构	+3 氧化态电子层结构	
57	镧	La	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^0$	La^{3+}
58	铈	Ce	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^1$	Ce^{3+}
59	镨	Pr	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^2$	Pr^{3+}
60	钕	Nd	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^3$	Nd^{3+}
61	钷	Pm	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^5 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^4$	Pm^{3+}
62	钐	Sm	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^5$	Sm^{3+}
63	铕	Eu	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^6$	Eu^{3+}
64	钆	Gd	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	$[Xc]4f^7$	Gd^{3+}
65	铽	Tb	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^9 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^8$	Tb^{3+}
66	镝	Dy	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{10} 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^9$	Dy^{3+}
67	钬	Ho	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{11} 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	Ho^{3+}
68	铒	Er	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	Er^{3+}
69	铥	Tm	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{13} 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	Tm^{3+}
70	镱	Yb	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 \quad 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	Yb^{3+}
71	镥	Yu	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	$[Xc]4f^{14}$	Lu^{3+}

2. 氧化态

镧系元素一般都能形成稳定的+3氧化态，+3是镧系元素的常见氧化态及特征氧化态。+3氧化态是所有镧系元素在固体化合物中、水溶液中或其他溶剂中的特殊性质。

从表13.5所列电离能数据可以看出，镧系元素第一、第二和第三电离势之和 $I_1+I_2+I_3$ 是比较低的，比某些 d 区过渡元素还低，例如 $Cr \rightarrow Cr^{3+}$ 的前三级电离能之和是 5136kJ·mol^{-1}，所以镧系元素都能形成稳定的+3氧化态。

从表13.5所列镧系元素第三电离能 I_3 的数据看，它们随原子序数的增加起伏较大，镧系元素 $Ln^{2+} \rightarrow Ln^{3+}$ 主要是由第三电离能 I_3 决定的。I_3 的数值以 Eu 和 Yb 为最大，其次为 Tm 和 Sm，所以这些元素的+2价相对比较稳定。

另外，从表13.5还可以看出，Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 的稳定性还与它们离子的电子层结构是半充满（Eu^{2+} 为 $4f^7$）和全充满（Yb^{2+} 为 $4f^{14}$）构型有关。Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 就比 Sm^{2+}（$4f^6$）和 Tm^{2+}（$4f^{13}$）稳定。

表13.5 镧系元素的+3氧化态与电离势的关系

原子序数	元素名称	元素符号	价电子层结构	+3氧化态	+2氧化态	+4氧化态
				$I_1+I_2+I_3$ 之和 (kJ·mol^{-1})	I_3 (kJ·mol^{-1})	I_4 (kJ·mol^{-1})
57	镧	La	$4f^0 5d^1 6s^2$	3455	1851	4819
58	铈	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	3524	1949	3547
59	镨	Pr	$4f^3\ 6s^2$	3627	2087	3761
60	钕	Nd	$4f^4\ 6s^2$	3694	2132	3898
61	钷	Pm	$4f^5\ 6s^2$	3738	2152	3966
62	钐	Sm	$4f^6\ 6s^2$	3871	2258	3995
63	铕	Eu	$4f^7\ 6s^2$	4032	2405	4110
64	钆	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	3752	1991	4245
65	铽	Tb	$4f^9\ 6s^2$	3786	2114	3839
66	镝	Dy	$4f^{10}\ 6s^2$	3898	2200	4001
67	钬	Ho	$4f^{11}\ 6s^2$	3920	2204	4101
68	铒	Er	$4f^{12}\ 6s^2$	3930	2194	4115
69	铥	Tm	$4f^{13}\ 6s^2$	4044	2285	4119
70	镱	Yb	$4f^{14}\ 6s^2$	4193	2415	4320
71	镥	Yu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	3886	—	—

表 13.6 镧系元素的氧化态与 4f 电子层结构的关系

原子序数	元素名称	元素符号	价电子层结构	$+3(Ln^{3+})$	+4	+2
57	镧	La	$4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^0$	—	
58	铈	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1$	$4f^0(Ce^{4+})$	
59	镨	Pr	$4f^3\ 6s^2$	$4f^2$	$4f^1(PrO_2)$	—
60	钕	Nd	$4f^4\ 6s^2$	$4f^3$	—	
61	钷	Pm	$4f^5\ 6s^2$	$4f^4$	—	
62	钐	Sm	$4f^6\ 6s^2$	$4f^5$	—	$4f^6(Sm^{2+})$
63	铕	Eu	$4f^7\ 6s^2$	$4f^6$	—	$4f^7(Eu^{2+})$
64	钆	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	—	—
65	铽	Tb	$4f^9\ 6s^2$	$4f^8$	$4f^7(TbO_2)$	—
66	镝	Dy	$4f^{10}\ 6s^2$	$4f^9$	$4f^8(Cs_3DyF_7)$	—
67	钬	Ho	$4f^{11}\ 6s^2$	$4f^{10}$	—	
68	铒	Er	$4f^{12}\ 6s^2$	$4f^{11}$	—	
69	铥	Tm	$4f^{13}\ 6s^2$	$4f^{12}$	—	$4f^{13}(TmI_2)$
70	镱	Yb	$4f^{14}\ 6s^2$	$4f^{13}$	—	$4f^{14}(Yb^{2+})$
71	镥	Yu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}$	—	

从表 13.5 所列镧系元素第四电离势 I_4 的数据看，镧系元素 $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{4+}$ 主要由第四电离势决定，I_4 的数值以 Ce 为最小，其次是 Pr 和 Tb，所以这些元素的 +4 价相对比较稳定。

另外从表 13.6 也可以看出，$Ce^{4+}(4f^0)$ 的稳定性还与它的离子的电子层结构是全空的构型有关。

虽然 f^0、f^7 和 f^{14} 的构型是氧化态特别稳定的一个因素，但不是唯一的因素。大多数 +3 氧化态的镧系元素虽然不是这三种构型，但 +3 氧化态却都是镧系元素的最稳定氧化态。氧化态不能只是从电子层的结构来考虑，实际上还应该包含着其他热力学和动力学因素，如我们前面已提到的电离势，还有升华能、水合能等等，在某些情况下，后者甚至是更重要的因素。

3. 原子半径和离子半径

从图 13.1 中的数据可以看出，第ⅢB 族自上而下从 Sc 经 Y 到 La，原子半径和三价离子半径逐渐增大。这是符合各族元素自上而下原子半径和离子半径逐渐增大的一般规律的。但是从 La 到 Lu 则逐渐减小，这种镧系元素的原子半径和离子半径随着原子序数的增加而逐渐减小的现象称为镧系收缩(Lanthanides Contraction)。

镧系收缩有两个特点：

①它们的原子半径虽然随着原子序数的增加而缩小，但相邻元素原子半径之差只有 1pm

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
187.7	182.4	182.8	182.1	181.0	180.2	204.2	180.2	178.2	177.3	176.6	175.7	174.6	194.0	173.4
106.1	103.4	101.3	99.5	97.9	96.4	95.0	93.8	92.3	90.8	89.4	88.1	86.9	85.8	84.8

图 13.1 镧系元素的原子半径和 Ln^{3+} 离子半径(pm)

左右,即镧系内原子半径呈缓慢减少的趋势。原因是随着核电荷的增加,相应增加的电子填入到倒数第三层的 $4f$ 轨道(倒数第一层为 $6s$,倒数第二层为 $5s$、$5p$ 轨道)上,它比 $6s$ 和 $5s$、$5p$ 轨道对核电荷有较大的屏蔽作用,因此随着原子序数的增加,最外层电子受核的引力只是缓慢地增加,从而导致了原子半径呈缓慢缩小的趋势。

②随着原子序数的增加,相邻元素原子半径虽然只缩小约 1pm,但是经过从 La 到 Lu(14 种元素)原子半径递减的积累却减小了约 14pm 之多。

在镧系收缩中,为什么原子半径的收缩比离子半径的收缩小得多呢?这是因为离子比金属原子少一电子层,电子失去最外层 $6s$ 电子之后,$4f$ 轨道则处于倒数第二层(倒数第一层为 $5s$、$5p$ 轨道),这种状态的 $4f$ 轨道比原子中的 $4f$ 轨道(倒数第三层)对核电荷的屏蔽作用小,从而使得离子半径的收缩效果比原子半径明显。

以镧系元素的原子序数为横坐标、原子半径值为纵坐标画图,可以得到一张镧系原子半径与原子序数的关系图(见图 13.2)。

由图 13.2 可以清楚地看出,在原子半径总的收缩趋势中,铕和镱反常,它们的原子半径比相邻的元素的原子半径大很多,而铈的原子半径又比较小。这是因为在铕和镱的电子层结构中,分别有半充满的 $4f^7$ 和全充满的 $4f^{14}$的缘故。这种结构比 $4f$ 电子层未充满的其他状态对原子核有较大的屏蔽作用。

图 13.2 镧系原子半径与原子序数的关系

图 13.3 Ln^{3+}离子半径与原子序数的关系

这种半充满或全充满的电子层结构对原子核有较大的屏蔽作用,也表现在镧系离子半径

随原子序数的增大而减小的变化中。由图13.3可以看出，Gd^{3+}离子处出现了微小的但可以觉察的不连续性。这是因为Gd^{3+}的电子层构型为$4f^7$，由于它对原子核有较大的屏蔽作用，使得有效核电荷略有减小，所以使Gd^{3+}的离子半径减小的程度较小。这种效应叫做钆断效应。

镧系收缩是无机化学中的一个特殊而又重要的现象。镧系收缩的结果是什么呢？

①由于镧系收缩，使得第ⅢB族Y^{3+}离子的半径(89.3pm)接近Tb^{3+}和Dy^{3+}的离子半径，因此钇在矿物中与镧系元素共生，成为稀土元素的成员。

Sc^{3+}离子半径较小(73.2pm)，接近Lu^{3+}，其化学性质介于铝和镧系元素之间，有的书上不把它列入稀土元素，但我们把Sc和Y都列为稀土元素的成员。

②镧系收缩使它后面各族过渡元素的原子半径和离子半径，分别与相应同族上面的一个元素的原子半径和离子半径极为接近，化学性质相似，造成了各对元素在分离上的困难，如表13.7所示。

表13.7 部分过渡元素离子半径比较

ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB
Y^{3+} 89.3	Zr^{4+} 80	Nb^{5+} 70	Mo^{6+} 62
La^{3+} 106	Hf^{4+} 79	Ta^{5+} 69	W^{6+} 62

4. 离子的颜色

一些镧系金属三价离子具有很漂亮的不同颜色，这些颜色出现在它们的结晶盐或水溶液中。从表13.8可以看出，若以Gd^{3+}离子为中心，则从La^{3+}到Gd^{3+}的颜色变化规律又在从Lu^{3+}到Gd^{3+}的过程中重演，这就是Ln^{3+}离子颜色的周期性变化。

离子的颜色通常与未成对电子数有关，由表13.8可见，当Ln^{3+}具有$4f^n$和$4f^{14-n}$个电子时，它们的颜色是相同或相近的。

表13.8 Ln^{3+}离子在晶体或水溶液中的颜色

离子	成单f电子数	颜色	成单f电子数	离子
La^{3+}	$0(4f^0)$	无色	$0(4f^{14})$	Lu^{3+}
Ce^{3+}	$1(4f^1)$	无色	$1(4f^{13})$	Yb^{3+}
Pr^{3+}	$2(4f^2)$	绿	$2(4f^{12})$	Tm^{3+}
Nd^{3+}	$3(4f^3)$	淡红	$3(4f^{11})$	Er^{3+}
Pm^{3+}	$4(4f^4)$	粉红，淡黄	$4(4f^{10})$	Ho^{3+}
Sm^{3+}	$5(4f^5)$	黄	$5(4f^9)$	Dy^{3+}
Eu^{3+}	$6(4f^6)$	无色*	$6(4f^8)$	Tb^{3+}
Gd^{3+}	$7(4f^7)$	无色	$7(4f^7)$	Gd^{3+}

* Tb^{3+}略带淡粉红色

颜色的产生是由于电子吸收了特定波长的光，相当于一定的电子跃迁。Ln^{3+} 的颜色主要是由 $4f$ 亚层中 $f-f$ 的电子跃迁引起的。Ln^{3+}可以吸收从紫外光、可见光到红外光区的各种波长的电磁辐射。

根据吸收光谱的研究指出：可见光的波长范围为 400～760nm，具有 f^0 和 f^{14}结构的 La^{3+} 和 Lu^{3+}在 200～1000nm 区域没有吸收光谱，所以它们的离子是无色的。这可能是由于 f^0 和 f^{14}构型比较稳定没有成单电子的缘故。具有 f^7、f^1、f^6、f^8 结构的 Gd^{3+}、Ce^{3+}、Eu^{3+}和 Tb^{3+}，其吸收峰全部或大部分在紫外区，所以离子是无色或略带淡粉红色。具有 f^{13}构型的 Yb^{3+}，其吸收峰在红外区，所以 Yb^{3+} 也是无色的。剩下的 Ln^{3+}（具有 f^2、f^3、f^4、f^5、f^6、f^7、f^8、f^9、f^{10}、f^{11}、f^{12}构型）在可见光区内有明显的吸收，所以它们的离子有颜色。由此可见，颜色的观念一般是以光谱中的可见区为限。有些离子是顺磁性的、有成单电子，应该有颜色，但实际上为无色，原因就是由于离子的吸收作用发生在可见区以外。

5. 离子的磁性

镧系元素的磁性与 d 区过渡元素的磁性有根本的不同：d 区过渡元素的磁矩主要是由未成对电子的自旋运动产生的，因为 d 轨道受晶体场的影响较大，轨道运动对磁矩的贡献被周围配位原子的电场所抑制，几乎完全消失。而镧系元素，由于内层 $4f$ 电子受晶体场的影响较小，因此，在计算磁矩时，既要考虑自旋运动的贡献，又要考虑轨道运动的贡献。

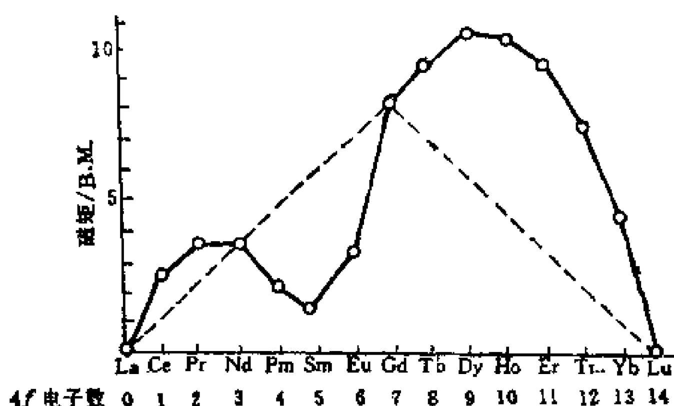


图 13.4 +3 价镧系元素离子在 300K 时的顺磁磁矩

图 13.4 表示 +3 价镧系元素离子的磁矩，虚线是只考虑自旋运动的计算值，实线是既考虑自旋运动，又考虑轨道运动的计算值。实线与 300K 时的实验值吻合得很好。

镧系元素原子中核外不成对电子数多，加上电子轨道磁矩对顺磁性的贡献，因此镧系元素可以作良好的磁性材料。稀土的合金可以作永磁材料。第一代永磁材料是 AlNiCo、$PtCo_5$，第二代是 $SmCo_5$、Sm_2CO_7，第三代是钕铁硼，其性能越来越好。

6. 标准电极电势

从表 13.9 中的标准电极电势数据可以看出：不管是在酸性介质还是碱性介质中，标准电极电势的值都比较小，镧系金属在水溶液中容易形成+3 价离子，是较强的还原剂，其还原能力仅次于碱金属和碱土金属。镧系金属是较活泼的金属。

从表 13.9 的数据还可以看出，随着原子序数的增加，镧系金属的还原能力逐渐减弱，即金属的活泼性递减。镧系金属中镧最活泼。

表 13.9　镧系元素的标准电极电势

原子序数	元素名称	元素符号	标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ (V)	
			$Ln^{3+} + 3e^- = Ln(s)$	$Ln(OH)_3 + 3e^- = Ln(s) + 3OH^-$
57	镧	La	−2.52	−2.90
58	铈	Ce	−2.48	−2.87
59	镨	Pr	−2.46	−2.85
60	钕	Nd	−2.43	−2.84
61	钷	Pm	−2.42	2.84
62	钐	Sm	−2.41	−2.83
63	铕	Eu	−2.41	−2.83
64	钆	Gd	−2.40	−2.82
65	铽	Tb	−2.39	−2.79
66	镝	Dy	−2.35	−2.78
67	钬	Ho	−2.32	−2.77
68	铒	Er	−2.30	−2.75
69	铥	Tm	−2.28	−2.74
70	镱	Yb	−2.27	−2.73
71	镥	Yu	−2.26	−2.72

7. 金属单质

镧系元素是典型的金属元素，我们从四个方面来介绍镧系金属单质。

(1)物理性质

镧系金属一般比较软，但随着原子序数的增加而逐渐变硬，新切开的金属表面具有银白色的金属光泽。镧系金属具有延展性，但抗拉强度低。除了镱 Yb 由于具有 $4f^{14}$全充满的电子构型而没有磁性外，其余镧系金属的顺磁性都相当强。钆 Gd 在 298K 以下是具有磁性的。

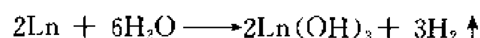
从表 13.10 中的数据可见，镧系金属的密度、熔点除 Eu 和 Yb 以外，基本上随着原子序数的增加而增加。Eu 和 Yb 的密度、熔点比它们各自左右相邻的两种金属都小。这是由于它们具有 $4f^7$ 半充满和 $4f^{14}$全充满的电子构型，使屏蔽效应增大，有效核电荷降低，导致原子核对外层 $6s$ 电子的吸引力减小，而使它们的原子半径突然增大，以致它们的原子半径与碱土金属的原子半径相近，如表 13.11 所示。

由于这一原因，Eu 和 Yb 的性质同 Cu、Sr、Ba 相近，它们都能溶于液氨而形成深蓝色的溶液。

(2)化学性质

由标准电极电势值我们已经知道：镧系金属的活泼性仅次于碱金属和碱土金属，并且由镧到镥活泼性递减，镧最活泼。

镧系金属与水都能直接作用，冷时缓慢，加热时反应迅速并放出氢气。它们在空气中慢慢被氧化并失去金属光泽。



$$2Ln + 6H_2O \longrightarrow 2Ln(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

表 13.10 镧系金属的某些物理性质

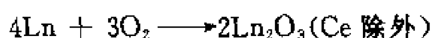
原子序数	元素名称	元素符号	晶体类型	密度($g \cdot cm^{-3}$)	熔点(K)	沸点(K)
57	镧	La	六方紧堆 面心立方	6.166	1193±5	3727
58	铈	Ce		6.773	1071±3	3530
59	镨	Pr		6.475	1204±4	3485
60	钕	Nd	六方紧堆	7.003	1283	3400
61	钷	Pm	六方紧堆	7.2	~1353	2733(?)
62	钐	Sm	六方紧堆	7.536	1345±5	2051
63	铕	Eu	面心立方	5.245	1095±5	1870
64	钆	Gd	六方紧堆	7.886	1584±1	3506
65	铽	Tb	六方紧堆	8.253	1633±4	3314
66	镝	Dy	六方紧堆	8.559	1682	2608
67	钬	Ho	六方紧堆	8.78	1743	2993
68	铒	Er	六方紧堆	9.045	1795	2783
69	铥	Tm	六方紧堆	9.318	1818±15	2000
70	镱	Yb	面心立方	6.972	1097±5	1466
71	镥	Yu	六方紧堆	9.84	1929±5	3588

表 13.11 铕、镱与碱金属原子半径比较(pm)

Ca	196
Sr	213
Ba	217
Eu	204.2
Yb	194

为了避免与潮湿空气接触时被氧化，镧系金属要保存在煤油里。

镧系金属都容易在空气中燃烧生成三氧化二物，只有铈生成 CeO_2：

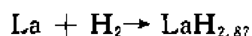


$$4Ln + 3O_2 \longrightarrow 2Ln_2O_3 (\text{Ce 除外})$$



$$Ce + O_2 \longrightarrow CeO_2$$

它们与氢气的反应是放热反应，开始时常常需要加热到 300℃～400℃，结果生成了 LnH_2 和 LnH_3 两个物相的氢化物，它们不是化学计量的，例如 $LaH_{2.87}$。



$$La + H_2 \rightarrow LaH_{2.87}$$

在较高温度时，镧系金属也能与卤素、C、N_2、Si、P、S 等非金属反应。

镧系金属易溶于稀酸，不溶于碱。

(3)用途

镧系金属用途广泛，现简单小结如下。

①打火石和引火合金

轻稀土金属的燃点很低，如，铈为 438K，镨为 563K，Nd 为 543K，在燃烧时放出大量的热。当以铈为主的混合轻稀土金属在不平的表面上摩擦时，其细末就会自燃，因此可用来制造民用的打火石和军用的引火合金。例如，含 Ce50%，La 和 Nd44%，Fe、Al、Ca、C、Si 等 6%的稀土引火合金可用于制造子弹和炮弹的引信与点火装置。铈之所以能作为引火合金材料，是由于它的燃点和活泼性正适合于这--用途。比它不活泼的金属在空气中的燃点高，不易发火、比它更活

泼的碱金属和碱土金属燃点又太低，如钠在常温就能自燃，故不能用作打火石。

②强还原剂

含 Ce45%～50%，La22%～25%，Nd18%，Pr5%，Sm1%，及少量其他稀土金属的合金，在冶金工业中用作强还原剂。

③改善钢的性能

虽然稀土金属本身的机械性能很差，但用它来制造合金则可改善钢的性能。例如钢水中加入稀土，有利于脱氧，脱硫，除去气体，减少有害元素的影响，能显著提高钢的韧性、耐磨性、抗腐性等，从而提高钢的质量。

④储氢材料（吸气材料）

稀土金属及其合金具有吸收大量气体的非凡能力，因此在电子工业中可用作产生高真空的吸气材料。稀土金属对于氢的吸收能力尤其大，例如 1kg 的 $LaNi_5$ 镧镍合金在室温和 2.533×10^5Pa 条件下可吸收 170dm^3 的氢气，而且吸收和放出氢的反应是可逆的，因此可作储氢材料。

⑤永磁材料

稀土合金是很好的永磁材料，例如 $SmCo_5$、Sm_2Co_7 等。1983 年问世的第三代稀土永磁材料钕铁硼更是以其优异的磁性能和低廉的成本使其他永磁材料望尘莫及，从而得到迅速和广泛的应用。

⑥发光材料

稀土是理想的彩色电视的发光材料，例如以氧化钇 Y_2O_3 或硫氧化钇 Y_2O_2S 为基质的掺有铕的荧光粉 $Y_2O_3:Eu$ 或 $Y_2O_2S:Eu$，均可作为红色发光粉；$Gd_2O_2S:Tb$ 可作为绿色发光粉；$LaOBr:Tb:Yb$ 可作为蓝色发光粉；$Y_2O_2S:Tb:Dy$ 可作为黄色发光粉；$SrHgP_2O_4$ 可作为紫色发光粉；$(YGd)_2O_2S:Tb$ 可作为白色发光粉；等等。

(4)制备

由于镧系金属是较活泼的金属，还原性强，因此制备高纯度的镧系金属有很大的困难。一般采用以下两种方法制备：

①熔盐电解法

电解熔融的混合稀土氯化物 $LnCl_3$，成 CeO_2 在熔融的 CeF_3 中电解。

②金属热还原法

用钠还原无水稀土氯化物或用镁还原无水稀土氟化物。

轻稀土金属(La～Gd)用还原氯化物制备。重稀土金属则用还原氟化物来制备，因为重稀土金属的氯化物熔点高，而且具有挥发性。

13.4.2 镧的发现简史

瑞典化学家莫桑德尔(Mosander C. G.，1797～1858)是贝采里乌斯的学生，他对发现和研究稀土元素作出了贡献。1839 年，他从铈土中分离出氧化镧。镧被命名为“Lanthanum”，该词源自希腊词“Lanthanein”，意为“躲开人们的注意”、“隐藏起来”，因为要将镧从铈土中分离出来非常困难。Lanthanum 的中译名为“镧”，元素符号为 La。

13.4.3 铈的发现简史

1803 年，德国化学家克拉普罗特(Klaproth H. J.，1783～1835)以及瑞典化学家贝采里乌

斯(Berzelius J. J. ,1779～1848)、希辛格(Hisinger W. ,1776～1852)各自独立地在瑞典的矿石——铈硅矿石中分离出氧化铈，当时把它叫做“铈土”，从而发现了元素铈。1939 年，贝采里乌斯的学生莫桑德尔进一步分析，分离出金属铈。

铈的命名是为了纪念火星与木星之间的小行星——谷神星(Ceres)而得来的，铈被命名为“Cerium”，中译名为“铈”，元素符号为 Ce。

13.4.4 镨与钕的发现简史

1885 年，奥地利化学家威斯巴赫(Welsabach B. A. V. ,1885～1929)从混合稀土中分离出两种新元素——镨和钕。

镨被命名为“Praseodymium”。它源自拉丁文，系“绿色的孪生子”之意。这是因为镨和钕共生在一起，而且镨的氧化物 Pr_2O_3 为浅绿色。它的中文音译为“镨”，元素符号为 Pr。

钕被命名为“Neodymium”。它源自拉丁文，系“新的孪生子”之意。它的中文译为“钕”，元素符号为 Nd。

13.4.5 钷的发现简史

1945 年，美国化学家马林斯基(Marinsky J. A.)、格伦登宁(Glendenin L. E.)和科里尔(Coryell C. D.)，在铀的裂变产物残渣中用离子交换法分离得到钷的同位素，从而发现了钷元素。

钷的命名“Promethium”源自希腊神话中的盗火者普罗米修斯(Prometheus)的名字，意为“火神”。普罗米修斯从太阳上盗取火种带到人间，而这种新元素则来自铀裂变的“人造太阳”。中文译为“钷”，元素符号为 Pm。

13.4.6 钐的发现简史

1879 年，法国化学家布瓦博德朗(L. de Boisbaudran，1838～1912)从混合稀土中首先分离出氧化钐，当时称为“钐土”。经光谱研究，证明它是一种新元素，从而首先发现了钐。

钐的命名“Samarium”源自萨马斯基矿石，以纪念一位俄罗斯的矿业官员萨马斯基。中文译为“钐”，元素符号为 Sm。

13.4.7 铕的发现简史

1896 年，法国化学家德马尔塞(Demarcay D. A. ,1852～1904)从不纯的氧化钐中分离出氧化铕，并证明它是一种新元素。铕的命名“Europium”源自欧洲 Europe 一词。中文音译为“铕”，元素符号为 Eu。

13.4.8 钆的发现简史

1880 年，瑞士化学家马里纳克(Marignac J. C. G. ,1817～1894)从铌酸钇矿中首先分离出一种新的不纯的稀土氧化钆。

1886 年，法国化学家布瓦博德朗(L. de Boisbaudran，1838～1912)从不纯的氧化钐中分离出氧化钆，并确定它是一个新元素，把它命名为“Gadolinium”，以纪念稀土元素的第一个发现人——芬兰矿物学家加多林(J. Gadolin)。中文音译为“钆”，元素符号为 Gd。

13.4.9 铽的发现简史

1843年，瑞典化学家莫桑德尔(Mosander C.G.，1797～1858)从意托比(Ytterby)镇所产的矿石——加多林矿中又发现了一种新"土"。他用氨水中和硝酸钇的酸性溶液，沉淀出氧化铽。他把它命名为"Terbium"，以纪念这种矿石的产地意托比(Ytterby)镇。Terbium 中译名为"铽"，元素符号为 Tb。

13.4.10 镝的发现简史

1886年，法国化学家布瓦博德朗(L. de Boisbaudran，1838～1912)用分级沉淀的方法从"钬土"中分离出钬和镝，并通过光谱研究证明后者是一种新金属。

镝的命名"Dysprosium"源自希腊语中的"dysprositos"，意为"难以找到"、"难以捉摸"，说明分离它很困难。中文音译为"镝"，元素符号为 Dy。

13.4.11 钬与铥的发现简史

1879年，瑞典化学家克利夫(Cleve P.F.，1804～1905)从不纯的氧化铒中分离出两个新元素的氧化物——氧化钬和氧化铥。他分别把它们命名为"Holmium"和"Thulium"。

"Holium"是纪念克利夫的出生地——瑞典首都斯德哥尔摩，古人称它为"Holmia"。中文音译为"钬"，元素符号为 Ho。

"Thulium"是纪念克利夫的祖国所在地——斯堪的纳维亚半岛，古人称这一地方为"Thule"。中文译名为"铥"，元素符号为 Tm。

13.4.12 铒的发现简史

1843年，瑞典矿物学家、化学家莫桑德尔(Mosander C.G.，1797～1858)从意托比(Ytterby)镇产的矿石(硅铍钇矿，即加多林矿)中分离出三种"土"，即三种元素的氧化物，其中一种为加多林在1794年发现的"钇土"，另外两种则为新"土"，他把其中一种命名为"Erbium"，即"铒土"(用氨水中和硝酸钇的酸性溶液，沉淀出氧化铒)。铒的取名源自瑞典的"Ytterby"镇这个名字(有四种化学元素(钇、铽、铒、镱)的命名都源自这个小镇的名字)。"Erbium"的中译名为"铒"，元素符号为 Er。

13.4.13 镱的发现简史

1878年，瑞士化学家马里纳克(Marignac J.C.G.，1817～1894)从意托比(Ytterby)镇产的矿石中首次分离出镱的化合物——镱土(从不纯的氧化铒中分离出氧化镱)，从而发现意托比镇出产的矿物中含有的第四种"土"。马里纳克将这种"土"命名为"Ytterbium"，源自意托比镇的名称。中文音译为"镱"，元素符号为 Yb。

13.4.14 镥的发现简史

1907年，法国矿物学家乌尔班(Urbain G.，1872～1938)从不纯的氧化镱中分离出氧化镥，他把它命名为"Lutetium"。该词源自"Lutetia"，即法国首都巴黎的古代名称。中文音译为"镥"，元素符号为 Lu。

§13.5 锕系元素

13.5.1 锕系元素通性

在周期表中，从第 89 号元素锕到第 103 号元素铹共 15 种元素，它们位于镧系元素的下面，即第ⅢB 族、第 7 周期的同一格内，称这 15 种元素为锕系元素。它们都是放射性元素。

锕系元素又称为第二内过渡系元素或 $5f$ 过渡系元素。锕系在很多方面与镧系相似。我们从以下几个方面讨论锕系元素的通性。

1. 电子层结构

表 13.12 列出了锕系元素的基态价电子层结构。这是根据目前的实验数据所得到的最可能的结果。从表中数据可以看出：

①锕系元素的价电子层结构与镧系元素相比，大同小异。锕系与镧系元素之间的周期性是同类型电子结构再现的结果。这两个内过渡系的电子都是填充到内层的 $(n-2)f$ 能级上，但有时也填入到 $(n-1)d$ 能级上。

②锕系元素形成配合物的倾向比镧系元素大。锕系元素的 $5f$ 轨道相对于 $6s$ 和 $6p$ 轨道比镧系元素的 $4f$ 轨道相对于 $5s$ 和 $5p$ 轨道在空间伸长得较多，因而在配位化合物中，锕系元素显示出某种比镧系元素较大的共价性。

③锕系元素 $5f$ 和 $6d$ 的能量相近，而镧系元素的 $4f$ 和 $5d$ 的能量相差较大。锕系元素中前一半元素 $5f \to 6d$ 所需的能量比镧系元素中 $4f \to 5d$ 所需的能量要少，所以锕系元素中前面的元素具有保持 d 电子的强烈倾向，而后一半锕系元素与镧系元素相类似。

表 13.12 锕系元素原子的电子层结构

原子序数	元素名称	元素符号	价电子层结构	离子半径(pm)	
				M^{3+}	M^{4+}
89	锕	Ac	$5f^1 6d^0 7s^2$	111	
90	钍	Th	$5f^2 6d^0 7s^2$	108	99
91	镤	Pa	$5f^3 6d^0 7s^2$	105	96
92	铀	U	$5f^4 6d^0 7s^2$	103	93
93	镎	Np	$5f^5 6d^0 7s^2$	101	92
94	钚	Pu	$5f^6 6d^0 7s^2$	100	90
95	镅	Am	$5f^7 6d^0 7s^2$	99	89
96	锔	Cm	$5f^8 6d^0 7s^2$	98.5	88
97	锫	Bk	$5f^9 6d^0 7s^2$	98	
98	锎	Cf	$5f^{10} 6d^0 7s^2$	97.7	—
99	锿	Es	$5f^{21} 6d^0 7s^2$	—	—
100	镄	Fm	$5f^{12} 6d^0 7s^2$	—	—
101	钔	Md	$5f^{13} 6d^0 7s^2$	—	—
102	锘	No	$5f^{14} 6d^0 7s^2$	—	—
103	铹	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	—	

2. 氧化态

表 13.13 列出了锕系元素的氧化态. 与镧系元素相比,氧化态的多样性是锕系元素与镧系元素的主要区别。

表 13.13 锕系元素原子的氧化态

原子序数	元素名称	元素符号	各种氧化态					
89	锕	Ac	–	$\underline{3}$	--	--	--	
90	钍	Th	–	(3)	$\underline{4}$	—	–	
91	镤	Pa	–	3	4	$\underline{5}$	—	–
92	铀	U	–	3	4	5	$\underline{6}$	
93	镎	Np	–	3	4	$\underline{5}$	6	(7)
94	钚	Pu	--	3	$\underline{4}$	5	6	(7)
95	镅	Am	(2)	$\underline{3}$	4	5	6	--
96	锔	Cm	--	$\underline{3}$	4	--	–	
97	锫	Bk	–	$\underline{3}$	4	—	—	–
98	锎	Cf	2	$\underline{3}$	4	--	—	—
99	锿	Es	2	$\underline{3}$	—	—	—	–
100	镄	Fm	2	$\underline{3}$	—	—	—	—
101	钔	Md	2	$\underline{3}$	--	--	—	–
102	锘	No	2	$\underline{3}$	—	—	—	–
103	铹	Lr	—	$\underline{3}$	--	--	--	—

注:( )表示只存在于固体中,有下划线者表示最稳定的氧化态。

锕系元素前半部分元素(从钍 Th 到镅 Am)存在多种氧化态。这是由它们电子壳层的结构决定的。锕系元素前半部分元素中的 $5f$ 电子与核的作用比镧系元素的 $4f$ 电子弱,因而不仅可以把 $6d$ 和 $7s$ 轨道上的电子作为价电子给出,而且也可以把 $5f$ 轨道上的电子作为价电子参与成键,形成高价稳定氧化态。随着原子序数的递增,核电荷增加,$5f$ 电子与核间的作用增强,使 $5f$ 和 $6d$ 能量差变大,$5f$ 能级趋于稳定,电子不易失去。这样就使得从镅 Am 以后的元素以 +3氧化态成为稳定价态。

锕系元素在水溶液中的多种不同的氧化态,使分离锕系元素的问题变得比较容易解决,这在生产上有着重要的实际意义。

3. 离子半径

由表 13.12 中的数据来看,由于 $5f$ 电子对原子核的屏蔽作用比较弱,因此随着原子序数的递增,有效核电荷增加,锕系元素的离子半径也有与镧系收缩类似的"锕系收缩"现象。由图 13.5 可见,锕系元素 +3 价和 +4 价离子的半径比相应的镧系元素离子的半径略大。

4. 离子的颜色

锕系元素不同类型的离子在水溶液中的颜色如表 13.14 所示。除少数离子为无色外,其余

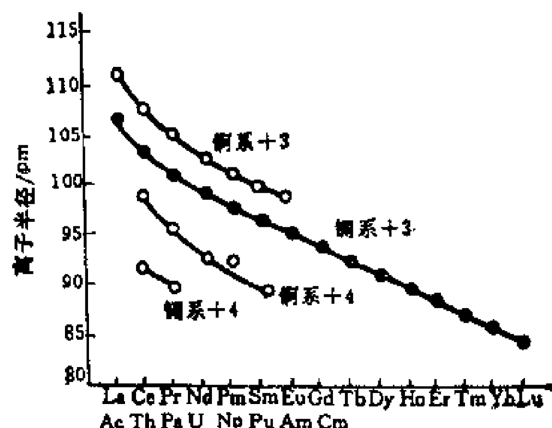


图 13.5 锕系元素与镧系元素离子半径的比较

离子都是显色的。可以看出，从 f 电子对光吸收的影响而言，镧系和锕系元素表现得十分相似（如表 13.15 所示）。

表 13.14 锕系元素的离子类型及其在水溶液中的颜色

M^{3+}	成单 f 电子数	颜色	M^{4+}	成单 f 电子数	颜色	MO_2^+	成单 f 电子数	颜色	MO_2^{2+}	成单 f 电子数	颜色
Ac	$5f^0$	无色	Ac	-		Ac	-	—	Ac	—	—
Th	—	—	Th	$5f^0$	无色	Th	—	—	Th	—	—
Pa	—	—	Pa	$5f^1$	无色	Pa	$5f^0$	无色	Pa	-	
U	$5f^3$	浅红	U	$5f^2$	绿	U	$5f^1$	-	U	$5f^0$	黄
Np	$5f^4$	紫	Np	$5f^3$	黄绿	Np	$5f^2$	绿	Np	$5f^1$	粉红
Pu	$5f^1$	蓝	Pu	$5f^4$	黄褐	Pu	$5f^1$	红紫	Pu	$5f^2$	黄橙
Am	$5f^6$	粉红	Am	$5f^3$	粉红	Am	$5f^4$	黄	Am	$5f^5$	浅棕
Cm	$5f^7$	无色	Cm	—	—	Cm	—	—	Cm	—	—

表 13.15 锕系与镧系元素离子颜色比较

锕系		颜色	镧系	
Ac^{3+}	$5f^0$	无色	La^{3+}	$4f^0$
Th^{4+}	$5f^0$			
PaO_2^+	$5f^0$			
Pa^{4+}	$5f^1$	无色	Ce^{3+}	$4f^1$
Cm^{3+}	$5f^0$	无色	Gd^{3+}	$4f^7$
U^{3+}	$5f^3$	浅红色	Nd^{3+}	$4f^3$
U^{4+}	$5f^2$	绿色	Pr^{3+}	$4f^2$
NpO_2^+	$5f^2$			

13.5.2 锕的发现简史

1899 年，法国年轻化学家德比尔纳(Debierne A. L.)先将沥青铀矿溶解，然后加氨水产生

沉淀，从沉淀物中发现不认识的X谱线，从而分离出沥青铀矿中所含的新的放射性元素Ac。由于它发出放射性射线，在希腊语中射线又称为"aktinos"，即"辐射"之意，因而取名为"Actinium"。中文音译为"锕"。

13.5.3 钍的发现简史

1815年，瑞典化学大师贝采里乌斯(Jons Jacob Berzelius，1779～1848)在分析瑞典法龙产的一种矿石时曾发现一种新物质，他认为是一种新金属的氧化物。贝采里乌斯为了纪念北欧的雷神(Thor)，因而称这种新金属为Thorium(钍)。10年后贝采里乌斯又认为这并不是新的土质，而是磷酸钇，于是宣布撤销这项发现。

1828年，瑞典的一位牧师埃斯马克(Esmark J.)在挪威西南部勒佛岛产的花岗石中找到一种质重、色黑的矿石，发现它几乎和意托比出产的加多林矿石完全一样，表面包着一层铁锈色的薄皮。他将矿石寄给了贝采里乌斯。经贝采里乌斯仔细研究后，发现它含有一种新的土质。贝采里乌斯很喜欢雷神的名字，就又把这种新元素称为Thorium(钍)。

1898年，居里夫人在巴黎，斯密特在德国明斯特大学各自独立发现钍具有放射性。这种发现给科学界开辟了一条新研究道路，导致了一大族放射性元素的发现。

13.5.4 镤的发现简史

1917年，德国化学家哈恩(Hafn O.，1879～1968)和奥地利物理学家迈特纳(Meitener L.，1878～1968)以及英国科学家索迪(Soddy F.，1877～1956)和克兰斯顿(Cranston J. A.)分别从沥青铀矿的残渣中发现第91号元素镤。由于镤在放射性衰变过程中进行β蜕变，变成锕，是锕的"祖先"，因此镤被命名为"Protactinium"。这个字由"prot"和"actinium"两部分组成，其中"prot"来自希腊文"protos"，是"最初"、"原始"的意思，"actinium"是元素锕。因此镤的名字即表示"最初的锕"或"原始的锕"。中文音译为"镤"，元素符号为Pa。

13.5.5 铀的发现简史

1789年，德国化学家克拉普罗特(Klaproth M. H.)发现了一种新的元素——92号元素铀。他是用一种沥青铀矿做实验，先加硝酸使其溶解，再加入碳酸钾中和，得到一种黄色沉淀。他断定其中必有一种新元素存在。接着他加木炭高温还原，得到有金属光泽的黑色粉末，他便认为是金属铀(实为铀的氧化物)。51年后，1841年法国的佩里高特(Peilgot E. M.)证实了克拉普罗特所提取的只是铀的氧化物(UO_2)。于是他将钾与无水氯化铀置于白金坩埚中，密闭加热还原，制取了黑色金属铀。

克拉普罗特将92号元素命名为"铀"(Uranium)，他按照8年前发现的天王星的名字"Uranus"给"铀"命名。"天王星"(Uranus)这个名词源自希腊神话中的天空之神乌拉诺斯(Ouranos)的名字，他是克洛诺斯神。中文译为"铀"，元素符号为U。

13.5.6 镎的发现简史

1940年，美国物理学家麦克米伦(Macmillan E. M.)和阿贝尔森(Abelson P. H.)在加利福尼亚大学用中子轰击^{238}U而获得第93号元素^{239}Np，其核反应为：



$$^{238}U(n,\gamma)^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Np$$

由于铀的名称来自天王星，麦克米伦和阿贝尔森就用太阳系中紧挨着天王星外面的海王星(Nepture)的名字命名了第93号元素，称它为“Neptunium”，以表示它是紧挨在铀后面的一个化学元素。它的中文译名为“镎”，元素符号为Np。

镎的发现突破了古典元素周期系的界限，为铀后元素的发现开辟了道路，也为奠定现代元素周期系和建立锕系元素打下了基础。它是第一个被发现的人工合成的超铀元素。

13.5.7 钚的发现简史

1940年末，美国科学家西博格(Seaborg G. T.)、麦克米伦(Macmillan E. M.)、沃尔(Wanl A. C.)和肯尼迪(Kennedy J.)等四人在加利福尼亚大学用氘核轰击铀获得新元素钚(Pu)。

西博格等人用冥王星的名字“Pluto”为94号元素命名为“Plutonium”(钚)。冥王星是太阳系最外层的行星，当时认为钚是最后一个超铀元素。其元素符号为Pu。

13.5.8 镅的发现简史

1940年～1941年，美国科学家西博格(Seaborg G. T.)、詹姆斯(James R. A.)和摩根(Morgan L. O.)等人在被一个反应堆辐射过的钚中发现了镅。他们在芝加哥大学冶金实验室用中子轰击^{239}Pu而制得新元素镅(Am)。

镅的名称Americium由美洲“America”衍生而来，是为了纪念发现它的大陆——美洲，其元素符号为Am。

13.5.9 锔的发现简史

1944年，美国科学家西博格(Seaborg G. T.)、詹姆斯(Jamse R. A.)和乔克(Ghiorso A.)三人在芝加哥冶金实验室用回旋加速器加速的氦离子轰击钚^{239}Pu而获得锔(Cm)。

为了纪念研究放射性物质的先驱居里夫妇(Curie P.，Curie M. S.)，将新元素命名为“锔(Cm)”。

13.5.10 锫的发现简史

1949年12月，汤普生(Thompson S. G.)、乔克(Ghiorso A.)和西博格(Seaborg G. T.)在加利福尼亚的劳伦斯辐射实验室，用回旋加速器以35MeV能量的氦离子轰击镅-241得到质量数为243的97号元素的同位素。

锫元素的名称“Berkeliumk”是为了纪念这种元素的发现地——美国第一座回旋加速器所在地——伯克利城(Berkeley)。其元素符号为Bk。

13.5.11 锎的发现简史

1950年2月，汤普生(Thompson S. G.)、乔克(Ghiorso A.)和西博格(Seaborg G. T.)在加利福尼亚的劳伦斯实验室中用回旋加速器加速的氦核轰击百万分之几的锔-242(^{242}Cm)靶，得到质量数为245的98号元素的同位素。

锎的名称“Californium”由美国的加利福尼亚“Califorinia”一词衍生而来，是为了纪念它的发现地——加利福尼亚州。其元素符号为Cf。

13.5.12 锿的发现简史

1952 年，美国原子能委员会的洛斯·阿拉莫斯(Los Alamos)、阿贡(Argonne)和加利福尼亚大学实验室的科学家们从太平洋的安尼维托克岛所实验的一次氢弹爆炸的碎片中发现了锿(^{253}Es)。乔克(Ghiorso A.)等人用碳核轰击钚(Pu)，同时得到 99 号和 100 号两种元素。

为纪念伟大的物理学家爱因斯坦(Einstein A.)，第 99 号元素取名为“锿”(Es)，英文名为 Einsteinium。

13.5.13 镄的发现简史

1952 年，美国原子能委员会的洛斯·阿拉莫斯(Los Alamos)、乔克(Ghiorso A.)及其同事们从太平洋的安尼维托克岛所试验的一次氢弹核爆炸的碎片中分离出$^{255}_{100}Fm$。

为纪念第一个用中子轰击铀的意大利出生的物理学家费米(Fermi E.)，第 100 号元素取名为“Fermium”，中文名称为镄(Fm)。

13.5.14 钔的发现简史

1955 年，乔克(Ghiorso A.)、哈维(Harvey B. G.)、肖邦(Choppin G. R.)、汤普生(Thompson S. G.)、西博格(Seaborg G. T.)等人在回旋加速器中用加速的 41MeV 能量的氦核轰击少量的锿$^{253}_{99}Es$。锿与氦核相结合，发射出一个中子，得到 17 个原子$^{256}_{101}Md$。

为了纪念首先发现元素周期律的俄国化学家门捷列夫(Mendeleev D.)，将第 101 号元素取名为“Mendelevium”，中文名称为钔(Md)。

13.5.15 锘的发现简史

1958 年，美国放射化学家西博格(Seaborg G. T.，1912～)、乔克(Giaugue W. F.，1895～1982)和塞格瑞(Segre E.，1905～)用碳离子轰击锔而制得第 102 号元素锘。为了纪念科学家诺贝尔，将该元素命名为“Nobelium”，中文音译为“锘”，元素符号为 No。

13.5.16 铹的发现简史

1961 年，美国科学家乔克(Ghiorso A.)、西克兰(Sikkeland T.)和拉希(Larsh A. E.)等人用回旋加速器将原子序数为 5 的硼-11 离子轰击 3 微克^{250}Cf，得到少量 103 号元素。1965 年，前苏联的杜布纳实验室用氧-18 离子轰击镅-243，发现了铹的另一种同位素^{256}Lr。

为纪念回旋加速器的发明者劳伦斯(Lawrence E. O.)，将第 103 号元素命名为“铹”(Lw)(Lawrencium)。1963 年将铹的元素符号改为 Lr。

第14章　ⅣB族元素

§14.1　ⅣB族元素通性

第ⅣB族——钛族包括钛、锆、铪三种元素。它们在地壳中的丰度(质量分数)分别是:0.63×10⁻²、0.02×10⁻²、4.5×10⁻⁶。

虽然钛在地壳中的丰度居元素分布序列中的第十位,但由于它在自然界存在的分散性和金属钛提炼的困难,因此它一直被人们认为是一种稀有金属。钛的主要矿物有钛铁矿 $FeTiO_3$ 和金红石 TiO_2。锆和铪是稀有金属,锆的主要矿物是锆英石 $ZrSiO_4$。铪常与锆共生。

钛族元素原子的价电子层结构为 $(n-1)d^2ns^2$,由于 d 轨道在全空 d^0 的情况下,原子的结构比较稳定,所以除了最外层的两个 s 电子参加成键外,次外层的两个 d 电子也很容易参加成键,因此钛、锆、铪的最稳定氧化态是+4,也是最高氧化态,与它们的族数相一致。

钛还有氧化态为+3的化合物,锆和铪生成低氧化态的趋势很小,这一点和 d 区各族元素一样,在族中自上而下,高氧化态趋于稳定,低氧化态不稳定。但与主族元素第ⅣA族中氧化态的变化规律相反。

让我们从物理性质和化学性质两个方面介绍钛族元素。

1. 物理性质

钛族金属的外观似钢,纯金属具有良好的可塑性,但当有杂质存在时变得脆而硬。钛的机械强度与钢相近,密度比钢小(钛的密度为 $4.54\ g \cdot cm^{-3}$,钢的密度为 $7.9\ g \cdot cm^{-3}$),可以和多种金属形成合金,是一种新兴的结构材料。锆和铪主要用于原子反应堆中。

2. 化学性质

从标准电极电势看,钛、锆、铪是还原性强的金属,但因在金属表面容易形成致密的、钝性的氧化物保护膜,使得钛族金属在通常温度下具有优良的抗腐蚀性,不与酸或碱作用。不过,钛族金属都能溶解在氢氟酸中,生成六氟配合物:



$$Ti + 6HF \longrightarrow H_2[TiF_6] + 2H_2\uparrow$$

与常温下的表现相反,钛族金属在高温时能与许多非金属直接化合,例如可以生成氧化物 MO_2、卤化物 MX_4、间充氮化物 MN 和碳化物 MC 等。

与钪族元素一样,粉末状的钛族金属在高温时都能吸附氢气,生成间充化合物 MH_2。例如 TiH_2 和 ZrH_2 在电真空工艺(制造电子管和显像管)中用作吸气剂,在制造泡沫金属中用作氢源,也用于金属陶瓷封接和粉末冶金中。钛族金属的氢化物在空气中是稳定的,并不与水反应,这与钪族元素和 s 区元素的离子型氢化物是显著不同的。

表 14.1 钛族元素的基本性质

性质 \ 名称	钛	锆	铪
元素符号	Ti	Zr	Hf
原子序数	22	40	72
相对原子质量	47.867	91.224	178.49
价电子层结构	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$
主要氧化数	-3，+4	+4	+4
共价半径(pm)	136	145	144
M^{4+}离子半径(pm)	68	80	79
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	658	660	654
电负性(鲍林标度)	1.54	1.33	1.30
密度($g \cdot cm^{-3}$)	4.54	6.506	13.31
熔点(K)	193310	21252	250020
沸点(K)	3560	4650	4872
标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ (V) $MO_2+4H^+ \rightleftharpoons M+2H_2O$	−0.86	−143	−1.57

§14.2 钛

14.2.1 钛的发现简史

钛是英国化学家格雷戈尔(Gregor R. W.,1762～1817)在1791年研究钛铁矿和金红石时发现的。4年后，德国化学家克拉普罗特(Klaproth M. H.,1743～1817)在分析匈牙利产的红色金红石时也发现了这种元素。他主张采取为铀(1789年由克拉普罗特发现的)命名的方法，引用希腊神话中太旦神族"Titans"的名字，给这种新元素起名叫"Titanium"。中文按其译音定名为钛，元素符号为Ti。

格雷戈尔和克拉普罗特当时所发现的钛是粉末状的二氧化钛，而不是金属钛。因为钛的氧化物极其稳定，而且金属钛能与氧、氮、氢、碳等直接激烈地化合，所以单质钛很难制取。直到1910年才由美国化学家亨特(Hunter M. A.)第一次制得纯度达99.9%的金属钛。

从发现钛元素到制得纯品，历时100多年。而钛真正得到利用，展现其真面目，则是本世纪40年代以后的事了。目前钛的生产量激增，它的应用范围也在不断扩大，在航海和航空制造业上得到了广泛的应用。

14.2.2 单质钛

钛是过渡金属元素，在地壳中的丰度是0.63%，居元素分布序列中的第10位，比常见的锌、铅、锡、铜还要多得多。

钛的主要矿物有钛铁矿$FeTiO_3$、金红石TiO_2和组成复杂的钒钛铁矿。我国四川攀枝花地

区有极丰富的钒钛铁矿。

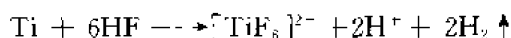
1. 钛的性质

纯净的钛具有银白色的金属光泽，有良好的可塑性。钛越纯，可塑性越强。

金属钛是一种新兴的结构材料。它的密度为 $4.54g/cm^3$，比钢轻（钢的密度为 $7.9g/cm^3$），机械强度却与钢相似。铝的密度（$2.7g/cm^3$）虽小，但机械强度较差，钛恰好兼有钢和铝的优点，且耐热性能好，熔点高达 1933K，是制造飞机、火箭和宇宙飞船等最好的材料。钛被誉为宇宙金属。

在酸性溶液中，$\varphi^{\ominus}_{A}(Ti^{2+}/Ti)=-1.63V$，$\varphi^{\ominus}_{A}(TiO_2/Ti)=-0.88V$。从标准电极电势看，钛是还原性很强的金属，但因在钛的表面容易生成致密的、钝性的氧化物薄膜，使得钛具有优良的抗腐蚀性，特别是对海水的抗腐蚀力很强。用钛制造的轮船不用涂漆，在海水中也不会生锈。

钛能溶于热的盐酸和热硝酸中。钛的最好的溶剂是氢氟酸或含有氟离子的酸（将氟化物加入酸中），因为 F^- 与钛生成配合物促进钛的溶解：



$$Ti + 6HF \longrightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H^+ + 2H_2\uparrow$$

2. 钛的用途

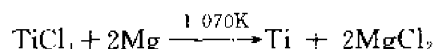
用钛制造的军舰、潜水艇没有磁性，不会被磁性水雷发现和跟踪，而且能抗深水压力。钛潜艇能在深达 4500m 的水下航行。这是一般潜水艇所不能达到的深度。

虽然在常温下钛不活泼，但在高温时，钛能直接同许多非金属或金属生成填隙式化合物或生成合金。例如将钛加入钢水中，用作脱氧、除氮、去硫剂，以改善钢的性能，使钛钢坚韧而有弹性。

钛在医学上的应用有着独特的用途，可以用它代替损坏的骨骼，这种钛骨犹如真的骨骼一样，因此钛被称为"亲生物金属"。

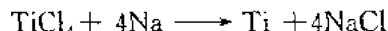
3. 钛的制备

由于钛在高温下化合能力极强，可与氧、碳、氮以及其他许多元素化合，甚至连冶金上常用的氧化铝坩埚也不能使用，因此钛的最大的缺点是难于提炼。现在制备金属钛常用的方法是在 1070K，于氩气氛中用熔融的金属镁还原四氯化钛蒸气：



$$TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{1\,070K} Ti + 2MgCl_2$$

除用镁作还原剂外，还可以用金属钠为还原剂，从 $TiCl_4$ 制取金属钛：



$$TiCl_4 + 4Na \longrightarrow Ti + 4NaCl$$

14.2.3 二氧化钛

天然的二氧化钛称为金红石，是一种桃红色的晶体，有时因含有微量的 Fe、Nb、Sn、V、Cr 等杂质而呈黑色。经过化学处理制造出来的纯净二氧化钛是雪白色的粉末（冷时为白色，受热时则为浅黄色），俗称钛白。

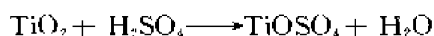
钛白是世界上最白的东西，1 克钛白就可以把 450 多平方厘米的面积涂得雪白，其遮盖性大于锌白，持久性高于铅白，是一种宝贵的白色颜料。钛白不仅雪白，而且粘附性很强，不易起化学变化。特别可贵的是，钛白无毒，因此钛白用途广泛，除用作高级白色颜料外，还可用作白色橡胶、高级纸张等的填充剂，以及合成纤维的消光剂。又因 TiO_2 的熔点很高（1 800℃），因此

还常被用来制造耐火玻璃、耐高温的实验器皿、瓷釉、珐琅等。

二氧化钛不溶于水或稀酸，但能溶于氢氟酸和热的浓硫酸中：

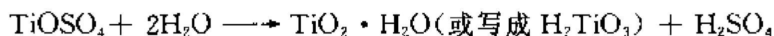


$$TiO_2 + 6HF \longrightarrow H_2[TiF_6] + 2H_2O$$



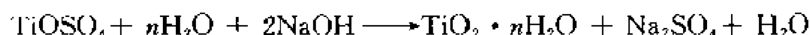
$$TiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + H_2O$$

二氧化钛溶于浓硫酸所得的溶液虽然是酸性的，但加热煮沸发生水解，得到不溶于酸、碱的水合二氧化钛沉淀，一般称为偏钛酸，即β型钛酸。分子式也常写成 H_2TiO_3。



$$TiOSO_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 \cdot H_2O(\text{或写成 } H_2TiO_3) + H_2SO_4$$

若加碱中和水解新制备的 $TiOSO_4$ 酸性溶液，则得到新鲜水合二氧化钛，即α型钛酸，或称正钛酸。其反应活性比β型钛酸大，既能溶于酸也能溶于浓碱而具有两性。溶于浓 NaOH 后，从溶液中可以结晶出化学式为 $Na_2TiO_3 \cdot nH_2O$ 和 $Na_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$ 的水合钛酸盐：



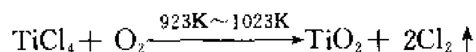
$$TiOSO_4 + nH_2O + 2NaOH \longrightarrow TiO_2 \cdot nH_2O + Na_2SO_4 + H_2O$$



$$3TiO_2 \cdot nH_2O + 4NaOH \longrightarrow Na_2TiO_3 \cdot nH_2O + Na_2Ti_2O_5 + nH_2O$$

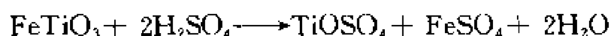
钛白是重要的化工原料，制取钛白主要有两种方法：

①用干燥的氧气与四氯化钛在 923K～1 023K 进行气相反应制取 TiO_2：



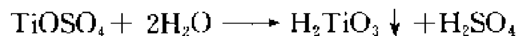
$$TiCl_4 + O_2 \xrightarrow{923K\sim1023K} TiO_2 + 2Cl_2\uparrow$$

②硫酸法：首先使磨细的钛铁矿与浓硫酸在 343K～353K 反应制得可溶性硫酸盐，然后降低温度至 273K 以下，使 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 结晶析出，这样既除去了钛液中的杂质，又获得了副产品绿矾：

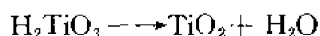


$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$$

$TiOSO_4$ 水解即可析出白色的偏钛酸沉淀，即二氧化钛的水合物。煅烧所得的偏钛酸，即可制得 TiO_2：



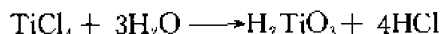
$$TiOSO_4 + 2H_2O \longrightarrow H_2TiO_3\downarrow + H_2SO_4$$



$$H_2TiO_3 \longrightarrow TiO_2 + H_2O$$

14.2.4 四氯化钛

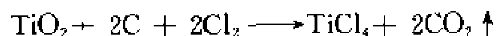
四氯化钛是分子晶体，在常温下是一种无色液体，熔点为 250K，沸点为 409K，具有刺激性的臭味，它在水中或潮湿的空气中都极易水解，将它暴露在空气中会发烟：



$$TiCl_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2TiO_3 + 4HCl$$

$TiCl_4$ 的水解性，在军事上用作烟幕弹。当驾驶飞机在天空或海上撒布 $TiCl_4$ 时，浓烟就像一条白色的长城，挡住了敌人的视线。在农业上，将 $TiCl_4$ 撒布在农田的四周，白色的烟雾就像一条巨大的“棉被”覆盖在农田上，既可防霜冻，又能消灭虫害。

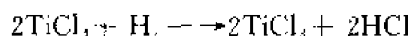
$TiCl_4$ 还可用作有机聚合反应的催化剂，是制备金属钛和钛的化合物的重要原料。将二氧化钛（金红石矿）和碳粉混合加热至 1 000K～1 100K 进行氯化制得气态 $TiCl_4$，冷凝即可得到 $TiCl_4$ 液体：



$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2CO_2\uparrow$$

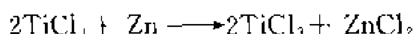
14.2.5 三氯化钛

三氯化钛 $TiCl_3$ 是一种紫色的粉末状固体。在灼热的管式电炉中，用过量的氢气还原气态的 $TiCl_4$ 即可制得 $TiCl_3$：



$$2TiCl_4 + H_2 \longrightarrow 2TiCl_3 + 2HCl$$

还原剂 Zn 与 $TiCl_4$ 的盐酸溶液作用，可得六水合三氯化钛 $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ 的紫色晶体：



$$2TiCl_4 + Zn \longrightarrow 2TiCl_3 + ZnCl_2$$

如果在 $TiCl_3$ 浓溶液中加入无水乙醚，并通入氯化氢 HCl 至饱和，则可在乙醚层中得到绿色的六水合三氯化钛。紫色和绿色的六水合三氯化钛是两种异构体，其结构式分别为：

紫色六水合三氯化钛　$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$

绿色六水合三氯化钛　$[Ti(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$

在酸性溶液中，Ti^{3+} 是一个比 Sn^{2+} 更强的还原剂，它的标准电极电势是：

$$\varphi_A^\ominus(TiO_2/Ti^{3+}) = 0.1V$$

$$\varphi_A^\ominus(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0.15V$$

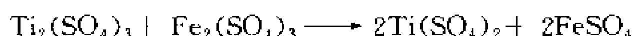
所以钛(Ⅲ)盐非常容易被空气或水所氧化。

利用三价钛离子的还原性，可以测定溶液中钛的含量。例如在分析测定硫酸钛时，首先在隔绝空气的条件下往溶液中加入铝片，把 Ti(Ⅳ)还原为三价钛：



$$6Ti(SO_4)_2 + 2Al \longrightarrow 3Ti_2(SO_4)_3 + Al_2(SO_4)_3$$

溶液中的 Ti^{3+} 可以用 Fe^{3+} 为氧化剂进行滴定，用 KSCN 作指示剂。当加入稍过量的 Fe^{3+} 时，Fe^{3+} 即与 SCN^- 生成红色的 $K_3[Fe(SCN)_6]$，表示反应已达终点：



$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4$$



$$Fe^{3+} + 6SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}\quad(红色)$$

Ti^{3+} 可以把 $CuCl_2$ 还原成白色的氯化亚铜沉淀(Cu^{2+}/Cu 的标准电极电势是 0.152V)：



$$2Ti^{3+} + 2CuCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CuCl\downarrow + 2TiO^{2+} + 4H^+ + 2Cl^-$$

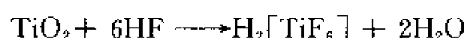
14.2.6　钛的配合物

由于 Ti^{4+} 具有较高的正电荷和较小的半径(68pm)，电荷/半径比大，因此 Ti^{4+} 离子有很强的极化力，所以在溶液中不存在简单的水合 Ti^{4+} 离子，而是在溶液或晶体中存在着 $(TiO)_n^{2n+}$ 链，TiO^{2+} 称为钛铣离子。

Ti^{4+} 能同多种配位体形成配位化合物，如前面我们已经知道的 $[TiF_6]^{2-}$、$[TiCl_6]^{2-}$ 等：

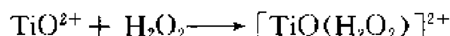


$$Ti + 6HF \longrightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H^+ + 2H_2\uparrow$$



$$TiO_2 + 6HF \longrightarrow H_2[TiF_6] + 2H_2O$$

在 Ti(Ⅳ)盐溶液中加入过氧化氢，呈现特征的颜色。在强酸性溶液中显红色，在稀酸或中性溶液中显橙黄色。这一灵敏的显色反应常用于钛或过氧化氢的比色分析。



$$TiO^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow [TiO(H_2O_2)]^{2+}$$

§14.3　锆

1789 年，德国化学家克拉普罗特(Klaproth M. H. ，1743～1817)在分析锡兰产的锆英石时发现锆土(即锆的氧化物)。1823 年，瑞典化学家贝采里乌斯(Berzelius J. J. ，1779～1848)首先用金属钾还原氟锆酸钾 K_2ZrF_6 制得金属锆。锆的命名"Zirconium"源自希腊文一种铅矿的名称，中译名为"锆"，元素符号为 Zr。

§14.4 铪

铪与锆有着差不多相同的离子半径，两者的化学性质极为相似，因此铪常与锆共生在一起。1922年，玻尔(Bohr N.，1885～1962)根据他的原子结构理论预言第72号元素应与锆相似，属于锆族。根据这一推测，1923年，荷兰物理学家考斯特(Coster D.，1889～1950)和匈牙利化学家海维西(Hevesy G.，1885～1966)在哥本哈根对锆矿石进行X射线光谱分析时发现了第72号元素铪，1926年，他们用氟化铵和氟化钾的复盐从锆土中分离出金属铪。

铪的命名"Hafnium"源自丹麦首都哥本哈根的拉丁文名称"Hafnia"。中译名为"铪"，元素符号为Hf。

§14.5 𬬻

为了纪念英国著名核物理学家卢瑟福(Ernest Rutherford，1871～1937)，1997年8月23日，国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)讨论并通过了将第104号元素命名为Rutherfordium的决议，其元素符号为Rf。我国采用外文音译的谐音字加金属部首的方法，将其中文命名为𬬻。

第 15 章　VB 族元素

§15.1　VB 族元素通性

第VB族——钒族包括钒、铌、钽三种元素。

钒、铌、钽在地壳中的丰度(质量分数)分别是 1.5×10^{-4}、2.4×10^{-5}和 2.0×10[illegible]。

钒族元素在自然界中分散而不集中，提取和分离都比较困难，因此被列为稀有金属。钒主要以+3 和+5 两种氧化态存在于矿石中，比较重要的钒矿有钒酸钾铀矿 $K(UO_2)VO_4\cdot 3/2H_2O$和钒铅矿 $Pb_5(VO_4)_3Cl$。由于铌和钽的五价离子半径极为相近，所以在自然界中总是共生的。主要矿物是共生的铌铁矿或钽铁矿 $Fe[(Nb,Ta)O_3]_2$。

钒族元素的价电子层结构为$(n-1)d^3ns^2$，5 个价电子都可以参加成键，因此它们的最高氧化态为+5，与它们的族数相一致。+5 是钒族元素最稳定的一种氧化态。

在族中自上而下，按钒、铌、钽的顺序，高氧化态的稳定性依次增强，低氧化态的稳定性依次减弱。例如钒还能有稳定的+4、+3 氧化态存在，而铌和钽只有+5 氧化态稳定。这一情况与 d 区其他元素相似，而与主族元素第VA 族相反。

让我们从物理性质和化学性质两个方面介绍钒族元素。

1. 物理性质

钒是一种银灰色金属，而铌的外形似铂，它们都具有延展性。

由于钒族金属比同周期的钛族金属有较强的金属键，因此，钒族金属的熔点、沸点都比相应的钛族金属高。钽是最难熔的金属之一。

2. 化学性质

从标准电极电势看，钒族金属都是较强的还原剂，但由于容易呈钝态，因此在室温下化学活泼性较低。

例如，钒在常温下能抗空气、海水、酸、碱的腐蚀，但能溶于氢氟酸、浓硫酸、硝酸和王水中。铌和钽的化学稳定性特别高，尤其是钽，它们不仅不与空气和水作用，并且能抵抗除了氢氟酸以外的所有的无机酸甚至王水的腐蚀。由此可以看出，钒族金属自上而下金属的活泼性逐渐降低。

钒、铌、钽都很容易溶解在硝酸和氢氟酸的混合物中，并且都可以和熔融的苛性碱发生反应。

铌和钽因原子半径和离子半径十分相似，使得它们化学性质也极为相近，给分离它们带来困难。

表 15.1 钒族元素的基本性质

性质＼名称	钒	铌	钽
元素符号	V	Nb	Ta
原子序数	23	41	73
相对原子质量	50.942	92.906	180.95
价电子层结构	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$5d^36s^2$
主要氧化数	+5，+4，+3，+2	+5，+3	+5
共价半径(pm)	122	134	134
M^{5+}离子半径(pm)	59	70	69
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	650	664	761
电负性(鲍林标度)	1.63	1.60	1.50
密度($g \cdot cm^{-3}$)	6.11	8.57	16.654
熔点(K)	2 163±10	2 741±10	3 269
沸点(K)	3 653	5 015	5 698±100
标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$(V)			
$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 5e^- \longrightarrow V + 4H_2O$	−0.254	—	—
$M_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \longrightarrow 2M + 5H_2O$	—	−0.64	−0.81

§15.2 钒

15.2.1 钒的发现简史

1830 年，瑞典化学家塞夫斯特伦(Sefstron N. G.，1787～1845)在研究斯马兰矿区的铁矿时，用酸溶解铁，在残渣中发现了钒。因为钒的化合物五颜六色，十分漂亮，所以就用古希腊神话中一位叫凡娜迪丝“Vanadis”的美丽女神的名字，为其命名为“Vnadium”，其中文名称为“钒”，元素符号为 V。

塞夫斯特伦、维勒、贝采里乌斯等人都曾研究过钒，确认钒的存在，但他们始终没有分离出单质钒。在塞夫斯特伦发现钒后三十多年，即 1869 年，英国化学家罗斯科(Roscoe H. E.，1833～1915)用氢气还原二氯化钒，才第一次制得了纯净的金属钒。

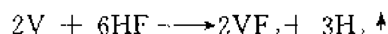
15.2.2 单质钒

钒是一种银灰色的金属，在地壳中的丰度为 0.015%，大大超过铜、锌、钙等普通元素的含量。然而大部分钒呈分散状态，钒几乎不生成自己的矿物而分散在铁矿或铝矿中。钒因提取和分离比较困难而被列为稀有金属。

1. 钒的性质

从电极电势看，钒是强还原剂，但由于容易呈钝态，因此室温下钒的化学活泼性较低，它不

与空气、水、苛性碱作用，也不和非氧化性的酸作用，但溶于氢氟酸、浓硫酸、硝酸和王水中



$$2V + 6HF \longrightarrow 2VF_3 + 3H_2\uparrow$$

在高温时，钒能和大多数非金属化合，并可与熔融的苛性碱发生作用，例如，在933K以上时，钒与空气中的氧作用，生成物由低价氧化物VO到高价的五氧化二钒V_2O_5：



$$2V + O_2 \longrightarrow 2VO$$



$$4V + 3O_2 \longrightarrow 2V_2O_3$$

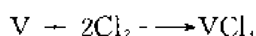


$$2V_2O_3 + O_2 \longrightarrow 4VO_2$$



$$4V + 5O_2 \longrightarrow 2V_2O_5$$

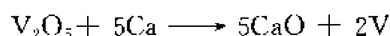
钒与氯在加热时便生成四氯化钒：



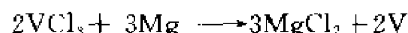
$$V + 2Cl_2 \longrightarrow VCl_4$$

2. 钒的制备

用金属钙还原五氧化二钒V_2O_5，或用金属镁还原三氯化钒VCl_3，可制得金属钒：



$$V_2O_5 + 5Ca \longrightarrow 5CaO + 2V$$



$$2VCl_3 + 3Mg \longrightarrow 3MgCl_2 + 2V$$

3. 钒的用途

钒的主要用途在于冶炼特种钢，钒钢具有很大的强度、弹性以及优良的抗磨损和抗冲击的性能，故广泛用于结构钢、弹簧钢、工具钢、装甲钢和钢轨。它特别对汽车和飞机制造业有重要意义。

钒的盐类五颜六色，如二价钒盐常呈紫色，三价钒盐呈绿色，四价钒盐呈浅蓝色，而五氧化二钒是红色的。这些色彩缤纷的钒的化合物被制成鲜艳的颜料，把它们加到玻璃中可制成彩色玻璃，也可用来制造彩色墨水。

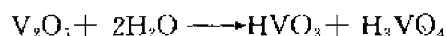
钒的化合物大多数都是有毒的，吸入人体中会使人得肺水肿病，使用时要特别小心。

15.2.3 五氧化二钒

五氧化二钒V_2O_5是钒的重要化合物之一。它呈橙黄色或砖红色，无嗅、无味、有毒。它大约在923K熔融，冷却时结晶成橙色针状结晶。它的结晶热很大，当迅速结晶时会因灼热而发光。

V_2O_5是接触法制取硫酸的催化剂，用它代替昂贵的铂作催化剂可加速SO_2转变成SO_3的反应。V_2O_5也是许多有机反应的催化剂。把V_2O_5加入玻璃中还可以防止紫外线透过。

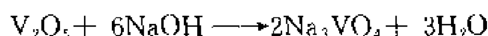
V_2O_5微溶于水，每100g水能溶解0.07g V_2O_5，溶液呈黄色，显酸性，pH值约为5～6。



$$V_2O_5 + 2H_2O \longrightarrow HVO_3 + H_3VO_4$$

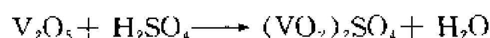
（偏钒酸）（正钒酸）

V_2O_5为两性偏酸性的氧化物，主要显酸性，因此易溶于强碱溶液而生成正钒酸盐溶液：



$$V_2O_5 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_3VO_4 + 3H_2O$$

另一方面，V_2O_5也具有微弱的碱性，它能溶解在强酸中，在$pH<1$的酸性溶液中，能生成淡黄色的钒二氧基VO_2^+阳离子：



$$V_2O_5 + H_2SO_4 \longrightarrow (VO_2)_2SO_4 + H_2O$$

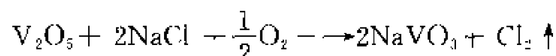
V_2O_5是较强的氧化剂，溶于浓盐酸时，钒(Ⅴ)能被还原成钒(Ⅳ)，并且放出氯气：



$$V_2O_5 + 6HCl \longrightarrow 2VOCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

V_2O_5 的制备方法有以下三种：

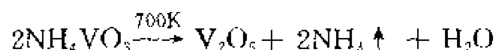
① 工业上用氯化焙烧法处理钒铅矿（含 V_2O_5 成分）提取 V_2O_5：



$$V_2O_5 + 2NaCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2NaVO_3 + Cl_2\uparrow$$

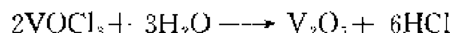
用水浸出偏钒酸钠 $NaVO_3$，再用酸中和此溶液，即可有红棕色的水合 V_2O_5 沉淀析出。

②加热分解偏钒酸铵，可制备纯度较高的 V_2O_5：



$$2NH_4VO_3 \xrightarrow{700K} V_2O_5 + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

③用三氯氧钒 $VOCl_3$ 的水解来制备 V_2O_5：



$$2VOCl_3 + 3H_2O \longrightarrow V_2O_5 + 6HCl$$

15.2.4 钒酸盐

钒酸盐包括偏钒酸盐 MVO_3 和正钒酸盐 M_3VO_4（M 为正一价金属离子）。

正钒酸根离子 VO_4^{3-} 的基本构型同 ClO_4^-、SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等含氧酸根离子一样，都是四面体构型。但 V—O 之间的结合并不十分牢固，其中的 O^{2-} 离子可以同 H^+离子结合生成水。

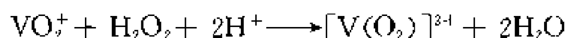
由于 V^{5+} 比 Ti^{4+} 离子具有更高的正电荷和更小的半径(59pm)，因而具有更大的电荷/半径比，在水溶液中不存在简单的 V^{5+}离子，氧化数为+5 的钒是以钒氧基(VO_2^+,VO^{3+})或含氧酸根(VO_4^{3-},VO^{3+})形式存在的。正钒酸根离子 VO_4^{3-} 也是水合离子，可以表示为(VO_4^{3-})·$2H_2O$ 或$[VO_2(OH)_4]^{3-}$。

VO_2^+ 是水合离子，VO_2^+ 根离子中的 O^{2-} 离子也可以被过氧化氢 H_2O_2 中的过氧离子 O_2^{2-} 取代，在弱碱性、中性或弱酸性溶液中，生成黄色的二过氧钒酸根阴离子$[VO_2(O_2)_2]^{3-}$。



$$VO_2^+ + 2H_2O_2 \longrightarrow [VO_2(O_2)_2]^{3-} + 2H_2O$$

在强酸性溶液中，得到的是红棕色的过氧钒阳离子$[V(O_2)]^{3+}$：



$$VO_2^+ + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow [V(O_2)]^{3+} + 2H_2O$$

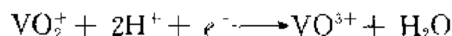
两者之间存在下述平衡：



$$[VO_2(O_2)_2]^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons [V(O_2)]^{3+} + H_2O_2 + 2H_2O$$

钒酸盐与 H_2O_2 的反应，可以作为鉴定钒的定性反应，也可以用于钒的比色分析。

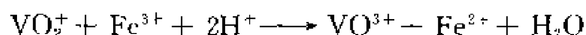
在酸性溶液中，钒酸盐是一个较强的氧化剂，它的标准电极电势是：



$$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \longrightarrow VO^{2+} + H_2O$$

电极电势为：+1.0V

因此 VO_2^+ 离子可以被 Fe^{2+}、草酸、酒石酸和乙醇等还原剂还原为 VO^{2+}：



$$VO_2^+ + Fe^{2+} + 2H^+ \longrightarrow VO^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$$



$$VO_2^+ + H_2C_2O_4 + 2H^+ \longrightarrow VO^{2+} + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

这些反应可用于氧化还原容量法测定钒。

§15.3 铌和钽

1801 年，英国化学家哈契特(Hatchett C.，1765～1847)分析北美洲一种铌铁矿石时发现了铌。他把这个新元素称为“Columbium”（中文译为钶），原因是这种矿石来自美洲哥伦比亚(Columbia)。

但是 1802 年瑞典化学家爱克伯格(Ekeberg A. G.,1767～1813)在分析芬兰的钽矿和瑞典的钇钽矿时又发现了与“钶”性质非常相似的“钽”。钽被命名为“Tantalum”,这个名称来自古希腊神话中的英雄旦塔勒斯(Tantalus),因为钽这种新金属具有英雄的特征,能够抵抗多种酸的侵蚀,甚至能耐王水。

钶和钽的原子半径相差无几,化学性质相似,因此很长一段时间内,人们曾误认为这两种元素是一种元素。直到 1844 年,德国化学家罗斯(Rose H.,1795～1864)分析铌矿时,从矿石中分离出两种性质相似的元素的化合物,一个被认为是钽,另一个被认为是新元素,用旦塔勒斯的女儿尼奥勃(Niobe)的名字来命名,称为 Niobium,中文译为铌。后来科学家证明铌就是钶。

多年来,铌这个元素保留了两个名称,在美国用“钶”,在欧洲用“铌”。直到 1949 年,国际纯粹化学与应用化学联合会决定统一采用“铌”作为第 41 号元素的正式名称,元素符号为 Nb。而 Tantalum 的名称和元素符号 Ta 被保留下来,中文音译为钽。

§15.4 𨧀

1968 年,前苏联杜布纳核子研究所的研究小组宣布,用加速的^{23}Ne 核轰击^{243}Am 核,经鉴定得到^{261}105 和^{260}105 两种粒子。

1970 年,美国科学家乔克(William Francis Giauque, 1895～1982)及其小组在重离子直线加速器内用^{15}N 核轰击^{249}Cf 核制得第 105 号元素。

1997 年 8 月 23 日,国际纯粹化学与应用化学联合会讨论并决定用前苏联杜布纳实验室的名字命名第 105 号元素,英文名为 Dubnium,元素符号为 Db。我国采用外文音译的谐音字加金属部首的方法将其命名为𨧀。

第16章　ⅥB族元素

§16.1　ⅥB族元素通性

第ⅥB族——铬族包括铬、钼、钨三种元素。

铬、钼、钨在地壳中的丰度(质量分数)分别是：1.0×10^{-4}、1.5×10^{-6}和1.55×10^{-6}。在地壳中丰度较低的钼和钨，在我国的蕴藏量却极为丰富。

在我国最重要的铬矿是铬铁矿 $Fe(CrO_2)_2$，钼矿是辉钼矿 MoS_2，钨矿主要有黑钨矿（钨锰铁矿）$(Fe^{2+}、Mn^{2+})WO_4$ 和白钨矿 $CaWO_4$。

铬族元素的价电子层结构为$(n-1)d^5ns^1$，其中钨为$5d^46s^2$。铬族元素原子中的6个价电子都可以参加成键，因此它们的最高氧化态都是+6，与它们的族数相一致。和所有d区元素一样，它们的d电子也可以部分参加成键，因此铬族元素表现出具有多种氧化态的特性。在族中自上而下，从铬到钨，高氧化态趋于稳定，而低氧化态的稳定性恰好相反。例如Cr易表现出低氧化态(如Cr(Ⅲ)的化合物)，而Mo和W以高氧化态[Mo(Ⅵ)和W(Ⅵ)的化合物]最稳定。

让我们从物理性质和化学性质两个方面来介绍铬族元素。

1. 物理性质

铬是银白色、有光泽的金属。粉末状的钼和钨是深灰色的，致密块状的钼和钨也是银白色、有金属光泽的。

由于铬族元素的原子可以提供6个价电子，从而形成较强的金属键，因此它们的熔点、沸点是同一周期中最高的一族。钨的熔点、沸点是所有金属中最高的。另外，铬族元素的硬度也都很大。

2. 化学性质

铬族元素的金属活泼性在族中自上而下逐渐降低，这可以从以下几个方面看出：

①从铬族元素的标准电极电势看，铬比较活泼，还原性比较强，而钼和钨则比较稳定。

②铬能溶于稀酸，但不溶于浓硝酸，因为其表面生成了一层紧密的氧化物薄膜而呈钝态；钼只能溶于浓硝酸和王水中；钨只能溶于王水中。

③铬在加热时能与氯、溴和碘反应；钼在同样条件下只与氯和溴反应；钨则只能与氯化合，不能与溴和碘发生反应。

表 16.1 铬族元素的基本性质

性质 \ 名称	铬	钼	钨
元素符号	Cr	Mo	W
原子序数	24	42	74
相对原子质量	51.996	95.94	183.84
价电子层结构	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s$	$5d^4 6s^2$
主要氧化数	+2,+3,+6	+6,+5,+4	+6,+5
共价半径(pm)	118	130	130
M^{3+} 离子半径(pm)	64	—	—
M^{6+} 离子半径(pm)	52	62	62
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	652.8	685.0	770
电负性(鲍林标度)	1.66	2.16	2.36
密度($g \cdot cm^{-3}$)	7.20	10.22	19.3
熔点(K)	2130±20	2890	3683±20
沸点(K)	2945	4885	5933
标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (V) $M^{3+}+3e^- \rightleftharpoons M$	−0.74	−0.20	−0.11

§16.2 铬

16.2.1 铬的发现简史

1797 年,才华出众的法国化学家沃克兰(Vauquelin N. L.,1763~1829)在研究西伯利亚红铅矿时发现了铬。当时沃克兰在著名化学家孚克劳(Fourcroy A. F.,1755~1809)的实验室工作。他把西伯利亚红铅矿石和碳酸钾一起煮,得到意料之中的碳酸铅沉淀和一种性质不明的鲜黄色溶液。他在该黄色溶液里加入高汞盐溶液,就出现了美丽的红色溶液;加入铅盐溶液,出现灼灼夺目的黄色沉淀物;加入氯化亚锡,则溶液又变为可爱的绿色。由于这种新元素能够形成各种颜色不同的化合物,所以沃克兰的老师孚克劳和阿伊长老就命名这种元素为"hromium"。这个字的希腊文原意是"色彩艳丽"。两年后即 1799 年,沃克兰终于制得了纯净的金属铬。中文按其译音命名为铬,元素符号为 Cr。

16.2.2 单质铬

铬是银白色有金属光泽的金属,在地壳中的丰度为 0.01%,最重要的铬矿是铬铁矿 $Fe(CrO_2)_2$。

1. 铬的性质

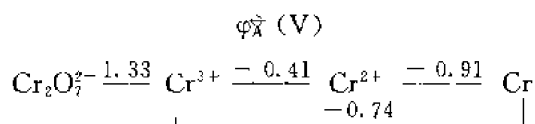
由于 Cr 原子可以提供 6 个价电子形成较强的金属键,因此金属铬的熔点、沸点在同 周

期中是最高的。纯铬有延展性，含有杂质的铬硬而且脆。

Cr 原子的价电子层结构为 $3d^54s^1$。熔点(2 130±20)K；沸点 2 945K。

Cr 表现出多种氧化态，它的常见氧化态是+6、+3 和+2。

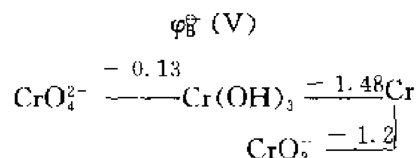
从铬在酸性溶液中的标准电极电势看：



①铬的还原性相当强，是个较活泼的金属。但由于铬的表面容易生成紧密的氧化物薄膜而钝化，表现出显著的化学惰性，王水和硝酸(不论浓或稀)都不能溶解铬。

②在酸性溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 是个很强的氧化剂，Cr^{3+} 在酸性溶液中最稳定，不易被氧化。

从铬在碱性溶液中的标准电极电势看：



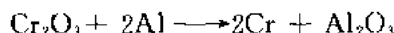
Cr^{3+} 在碱性溶液中有较强的还原性，很容易被氧化成 CrO_4^{2-} 离子。

在高温下，铬能与卤素、硫、氮、碳等直接化合。铬的化合物都具五彩缤纷的颜色，例如 Cr_2O_3 是绿色的，$Cr_2(SO_4)_3$ 是紫色的，$PbCrO_4$ 是黄色的，Ag_2CrO_4 是砖红色的，$K_2Cr_2O_7$ 是桔红色的……等等。

2. 铬的制备

铬的制备方法有：

①铝热法——用铝还原 Cr_2O_3 制备铬：



$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

②电解法——电解铬盐溶液(如 $CrCl_3$)制备铬。

3. 铬的用途

由于铬的光泽度好，抗腐蚀性强，因此铬常被用来镀在其他金属的表面，这样不仅外表美观，而且防锈，经久耐用。

铬与铁、镍能组成各种性能的抗腐蚀性的不锈钢。不锈钢具有很好的韧性和机械强度，对空气、海水、有机酸等具有很好的耐蚀性，是制造化工设备的重要防腐材料。

铬是人体必需的微量元素，对维持人体正常的生理功能有重要作用。它是胰岛素不可缺少的辅助成分，参与糖代谢过程，还可促进脂肪和蛋白质的合成，对人体的生长和发育起着促进作用。

研究证明，糖尿病人的头发和血液中的含铬量比正常人低，心血管疾病、近视眼等都与人体缺铬有关。当人体缺铬时，由于胰岛素的作用降低，引起糖的利用发生障碍，使血内脂肪和类脂特别是胆固醇的含量增加，于是出现动脉硬化——糖尿病的综合缺铬症。一旦出现高血糖、糖尿、血管硬化现象的时候，就波及到眼睛而影响视力。因为血糖增高容易引起渗透压降低，造成眼睛晶状体和眼房水渗透压的改变，促使晶状体变凸，曲光度增加，造成近视。人从出生到 10 岁，身体中铬含量较高，但 10～30 岁时，人体内铬突然降低，而这一阶段也最容易发生近视。所以青少年应该注意增加含铬量高的食物，如在动物的肝脏、牛肉中含铬量较高，其次是胡

椒、面粉、红糖等。

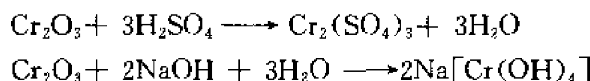
必须注意的是，虽然在铬的化合物中三价铬几乎是无毒的，可是六价铬却具有很强的毒性，特别是铬酸盐及重铬酸盐的毒性最为突出。如果人吸入含重铬酸盐微粒的空气，就会引起鼻中隔穿孔、眼结膜炎及咽喉溃疡。如果口服，会引起呕吐、腹泻、肾炎、尿毒症，甚至死亡。长期吸入含六价铬的粉尘或烟雾会引起肺癌。

电镀和制革行业的废水、废渣中含有六价铬的化合物，会造成环境污染，对人和生物有很大危害。国家规定，含六价铬的废水必须使铬含量为 0.5mg/dm^3 以下才能排放。

16.2.3 三氧化二铬和氢氧化铬

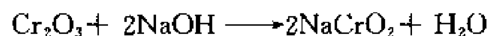
三氧化二铬 Cr_2O_3 是一种绿色的固体，熔点很高，为 2 263K。它是冶炼铬的原料。由于它呈绿色，因此常用作绿色颜料，俗称铬绿。Cr_2O_3 微溶于水，与 Al_2O_3 同晶，具有两性。

Cr_2O_3 溶于 H_2SO_4 生成紫色的硫酸铬 $Cr_2(SO_4)_3$，溶于浓的强碱 NaOH 中生成绿色的亚铬酸钠 $Na[Cr(OH)_4]$ 或 $NaCrO_2$：



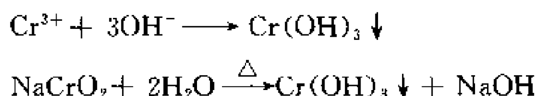
$$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Cr_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \longrightarrow 2Na[Cr(OH)_4]$$

或写成：



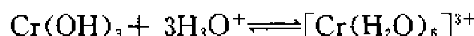
$$Cr_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaCrO_2 + H_2O$$

向 Cr(Ⅲ)盐溶液中加碱，或亚铬酸钠溶液加热水解，都可以得到灰蓝色的氢氧化铬 $Cr(OH)_3$ 胶状沉淀，或称为水合三氧化二铬 $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ 沉淀：



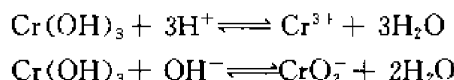
$$Cr^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Cr(OH)_3 \downarrow$$
$$NaCrO_2 + 2H_2O \xrightarrow{\triangle} Cr(OH)_3 \downarrow + NaOH$$

$Cr(OH)_3$ 也具有两性，既溶于酸，又溶于碱：



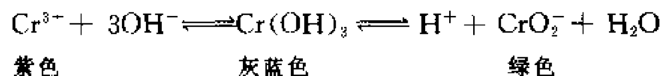
$$Cr(OH)_3 + 3H_3O^+ \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_6]^{3+}$$

或写成：



$$Cr(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons CrO_2^- + 2H_2O$$

$Cr(OH)_3$ 在溶液中存在着如下平衡：



$$\underset{\text{紫色}}{Cr^{3+}} + 3OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{灰蓝色}}{Cr(OH)_3} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{绿色}}{CrO_2^-} + H_2O$$

Cr_2O_3 的制备方法有：

①金属铬在氧气中燃烧：



$$4Cr + 3O_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} 2Cr_2O_3$$

②重铬酸铵加热分解：



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\triangle} Cr_2O_3 + N_2 \uparrow + 4H_2O$$

③用 S 还原重铬酸钠：



$$Na_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow Cr_2O_3 + Na_2SO_4$$

16.2.4 铬盐和亚铬酸盐

Cr_2O_3 或 $Cr(OH)_3$ 溶于酸生成的是铬盐，溶于碱生成的是亚铬酸盐。

1. 铬盐

最重要的铬盐有硫酸铬和铬矾。硫酸铬由于含结晶水不同而有不同的颜色(硫酸铬与碱金属硫酸盐形成铬矾 $MCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$($M=Na^+$、K^+、Rb^+、Cs^+、NH_4^+、Tl^+)。用 SO_2 还原 $K_2Cr_2O_7$ 的酸性溶液,可制得铬钾矾。铬矾在鞣革、纺织工业中有广泛用途。

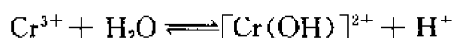








铬盐在水溶液中水解显酸性:



或写成:



若在铬盐溶液中加碱中和掉水解出的 H^+ 离子,则水解反应可以进行到底。例如向 $CrCl_3$ 溶液中加入碱性的 Na_2S 溶液,则水解反应进行到底:

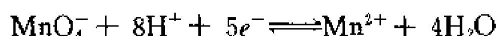


在铬盐的酸性溶液中,Cr^{3+} 离子的还原性很弱,但若遇到像过二硫酸铵、高锰酸钾这样很强的氧化剂时,Cr^{3+} 可以被氧化成 Cr^{6+} 重铬酸盐:



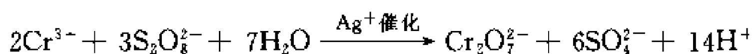


$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$$



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

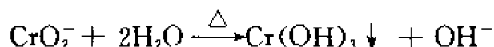
$$\varphi_A^\ominus = +1.51V$$





2. 亚铬酸盐

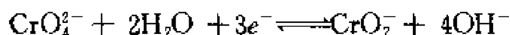
亚铬酸盐最常见的是亚铬酸钠 $NaCrO_2$,它在水溶液中水解显碱性:



或写成:

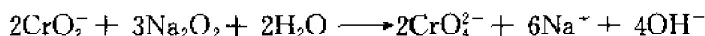


在亚铬酸盐的碱性溶液中,CrO_2^- 有较强的还原性,可以还原过氧化氢或过氧化钠,自身被氧化成铬酸盐:



$$\varphi_B^\ominus = -0.13V$$

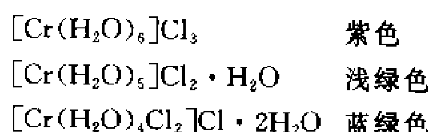




16.2.5 铬(Ⅲ)的配合物

Cr^{3+}离子的外层电子结构为$3d^34s^04p^0$，它具有6个空轨道，同时Cr^{3+}离子的半径也较小(64pm)，有较强的正电场，因此Cr^{3+}离子生成配合物的能力较强，容易同H_2O、NH_3、Cl^-、CN^-、$C_2O_4^{2-}$等配位体生成配位数为6的d^2sp^3型的配合物。

例如，Cr^{3+}在水溶液中就是以六水合铬(Ⅲ)离子$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$存在，其中的水分子还可以被其他配位体取代，因此，同一组成的配合物可能存在多种异构体。实验式为$CrCl_3 \cdot 6H_2O$的配合物就有三种水合异构体：



$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	紫色
$[Cr(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$	浅绿色
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$	蓝绿色

更重要的异构现象是立体异构，即几何异构和光学异构。例如$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$的阴离子有顺式和反式异构体(图16.1)：

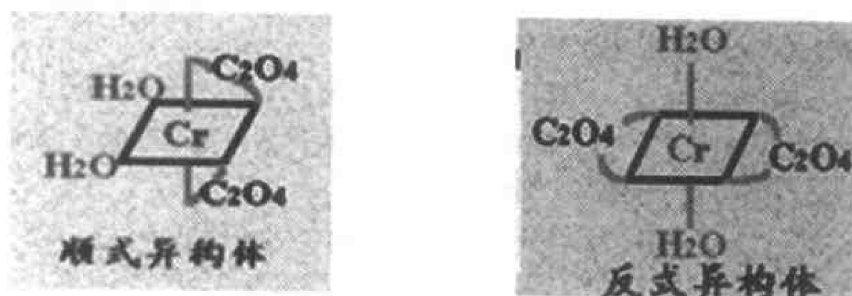
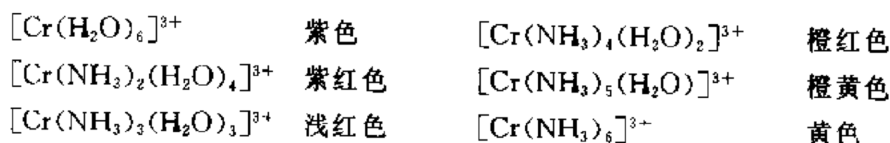


图16.1 $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$离子的顺式和反式异构体

顺式异构体表现出紫-绿的二色性，而反式异构体显紫色。

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$中的水分子除可被Cl^-离子取代外，还可以被氨取代，形成不同颜色的氨-水配合物：



$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	紫色	$[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$	橙红色
$[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]^{3+}$	紫红色	$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	橙黄色
$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$	浅红色	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	黄色

随着内部水分子逐渐被氨分子取代，配离子的颜色逐渐变浅。

16.2.6 三氧化铬和铬酸

三氧化铬CrO_3是一种暗红色的针状晶体，在CrO_3晶体中含有CrO_4四面体的基本结构单元，CrO_4四面体通过共用一个角顶氧原子彼此相连而构成长链。这种结构使CrO_3的熔点较低，为470K。

CrO_3的热稳定性较差，超过熔点后逐步分解放出氧气，最后产物是Cr_2O_3。因此，Cr_2O_3是一种强氧化剂。遇到有机物(如酒精)时，猛烈反应以致着火。CrO_3大量用于电镀工业，还常用作纺织品媒染、鞣革和清洁金属。



$$CrO_3 \longrightarrow Cr_3O_8 \longrightarrow Cr_2O_5 \longrightarrow CrO_2 \longrightarrow Cr_2O_3$$



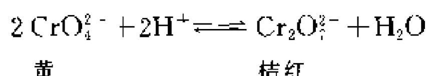
$$4CrO_3 \xrightarrow{\triangle} 2Cr_2O_3 + 3O_2 \uparrow$$

CrO_3 易溶于水(在 288K，每 100g 水能溶解 166g CrO_3)，溶于水生成铬酸 H_2CrO_4，因此称 CrO_3 为铬酸的酸酐：



$$CrO_3 + H_2O \longrightarrow H_2CrO_4$$

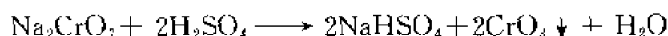
H_2CrO_4 是中强酸(酸度接近于硫酸)，只存在于水溶液中，溶液呈黄色。CrO_4^{2-} 离子中的 Cr—O 键较强，所以它不像 VO_4^{3-} 离子那样容易形成多酸，但在酸性溶液中能生成简单的多酸根离子——重铬酸根离子。



$$\underset{黄}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{橙红}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

CrO_3 的制备方法如下：

在工业上或实验室中，制取 CrO_3 是利用 $Na_2Cr_2O_7$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 的浓溶液与浓硫酸作用，可析出暗红色的 CrO_3 晶体：



$$Na_2CrO_7 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2NaHSO_4 + 2CrO_3\downarrow + H_2O$$

16.2.7 铬酸盐和重铬酸盐

Cr^{6+} 离子比同周期的 Ti^{4+} 离子、V^{5+} 离子具有更高的正电荷和更小的半径(52pm)，因此，不论在晶体还是在溶液中都不存在简单的 Cr^{6+} 离子。Cr(Ⅵ)总是以氧化物 CrO_3、含氧酸根 CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$、铬氧基 CrO_2^{2+} 等形式存在。

Cr(Ⅵ)的价电子层结构为 $3d^0$，它的化合物都显有颜色并有较大的毒性。在工业上和实验室中，常见的 Cr(Ⅵ)化合物是铬酸盐和重铬酸盐，其中以重铬酸钠最为重要。下面我们分四个方面介绍重铬酸盐和铬酸盐。

1. 重铬酸钾和重铬酸钠

重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 俗称红矾钾，重铬酸钠 $Na_2Cr_2O_7$ 俗称红钒钠，它们都是大粒的橙红色的晶体。在所有的重铬酸盐中，以钾盐在低温下的溶解度最低，而且这个盐不含结晶水，可以通过重结晶的方法制备出极纯的盐。它除用作基准的氧化剂外，在工业上还大量用于火柴、烟火、炸药等方面。

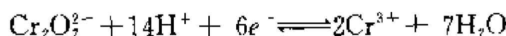
$K_2Cr_2O_7$ 溶解度(g/100g 水)：273K 时为 4.6；293K 时为 12；373K 时为 94.1。

293K 时 $Na_2Cr_2O_7$ 溶解度(g/100g 水)为 180。

$Na_2Cr_2O_7$ 的溶解度比 $K_2Cr_2O_7$ 大得多，由于不易与 NaCl 分离而不易制得极纯的产品。

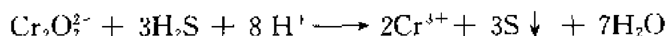
2. 重铬酸盐是强氧化剂

在酸性溶液中，$Cr_2O_7^{2-}$ 离子是强氧化剂。例如在冷溶液中，$Cr_2O_7^{2-}$ 离子可以氧化 H_2S、H_2SO_3、HI 等：

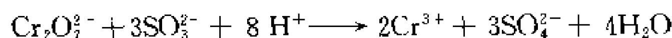


$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

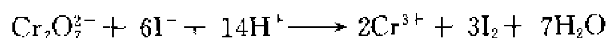
$$\varphi_A^\ominus = +1.33V$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3S\downarrow + 7H_2O$$

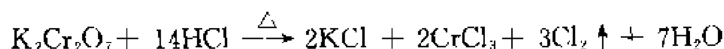


$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$

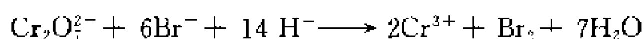


$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

加热时，$Cr_2O_7^{2-}$ 可以氧化浓 HCl 和 HBr：



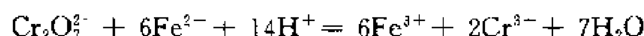
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \xrightarrow{\triangle} 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Br^- + 14H^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + Br_2 + 7H_2O$$

在这些反应中，$Cr_2O_7^{2-}$ 被还原的产物都是 Cr^{3+}，在酸性溶液中，Cr^{3+}离子是铬的最稳定的状态。

在分析化学中，常用 $K_2Cr_2O_7$ 来测定 Fe 的含量；利用 $K_2Cr_2O_7$ 能将乙醇还原成乙酸的反应，可以检测司机酒后开车的情况。



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3-} + 7H_2O$$

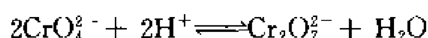
$K_2Cr_2O_7$ 还被用来配制实验室常用的铬酸洗液，铬酸洗液的氧化性很强，在实验室中用于洗涤玻璃器皿上附着的油污。

洗液的制备方法如下：

往 2g $K_2Cr_2O_7$ 的热饱和溶液中缓慢地加入 100ml 浓 H_2SO_4，即得到棕红色的铬酸洗液。洗液经使用后，棕红色逐渐变为暗绿色。若洗液已全部变为暗绿色，则说明Cr(Ⅵ)已转化为Cr(Ⅲ)了，洗液就失效了。

3. CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 的互相转化

在溶液中 CrO_4^{2-} 同 $Cr_2O_7^{2-}$ 存在着下列平衡：

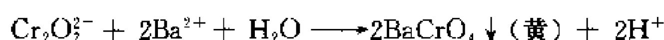


$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$K = [Cr_2O_7^{2-}]/[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2 = 10^{14}$$

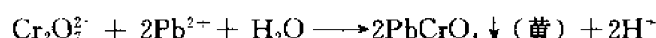
该平衡的平衡常数 $K = 10^{14}$，加酸可使平衡向右移动，$Cr_2O_7^{2-}$ 离子浓度增大，CrO_4^{2-} 离子浓度降低，溶液颜色从黄变为橙红；加碱可使平衡左移，CrO_4^{2-} 离子浓度增大，$Cr_2O_7^{2-}$ 离子浓度降低，溶液颜色从橙红变为黄色。由此可见，CrO_4^{2-} 离子和 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子的相互转化，取决于溶液的 pH 值。

除了加酸、加碱可使这个平衡发生移动外，向这个溶液中加入 Ba^{2+}、Pb^{2+}或 Ag^+离子，也能使平衡向左移动。因为这些阳离子的铬酸盐有较小的溶度积。所以不论是向 CrO_4^{2-} 盐溶液中加入这些离子，还是向 $Cr_2O_7^{2-}$ 盐溶液中加入这些离子，生成的都是这些离子的铬酸盐沉淀，而不是重铬酸盐沉淀：



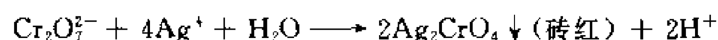
$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O \longrightarrow 2BaCrO_4\downarrow(\text{黄}) + 2H^+$$

$$Ksp = 1.2 \times 10^{-10}$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 2Pb^{2+} + H_2O \longrightarrow 2PbCrO_4\downarrow(\text{黄}) + 2H^+$$

$$Ksp = 2.8 \times 10^{-13}$$



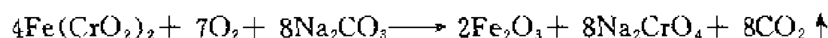
$$Cr_2O_7^{2-} + 4Ag^+ + H_2O \longrightarrow 2Ag_2CrO_4\downarrow(\text{砖红}) + 2H^+$$

$$Ksp = 2.0 \times 10^{-12}$$

4. 重铬酸盐的制备

工业上，重铬酸钠是从铬铁矿制得的，重铬酸钾则是由氯化钾和重铬酸钠的复分解反应来制取的。

(a)铬铁矿 $Fe(CrO_2)_2$ 与碳酸钠混合在空气中煅烧，使铬氧化成可溶性的铬酸盐：



$$4Fe(CrO_2)_2 + 7O_2 + 8Na_2CO_3 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8Na_2CrO_4 + 8CO_2\uparrow$$

(b)用水浸取熔体，过滤除去 Fe_2O_3 等杂质，Na_2CrO_4 水溶液用适量的 H_2SO_4 酸化，即可转化成 $Na_2Cr_2O_7$：



$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

(c)在 $Na_2Cr_2O_7$ 溶液中加入固体 KCl 进行复分解反应即可得到 $K_2Cr_2O_7$：



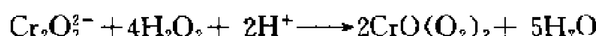
$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \rightleftharpoons K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$$

利用 $K_2Cr_2O_7$ 在低温时溶解度较小，高温时溶解度较大，而温度对 NaCl 的溶解度影响不大的性质，可将 $K_2Cr_2O_7$ 与 NaCl 分离。

16.2.8 铬(Ⅵ)的配合物

与钛、钒相似，高氧化态的铬也可形成过氧基配位化合物。

在重铬酸盐的酸性溶液中，加入少许乙醚和 H_2O_2 溶液，振荡，乙醚层呈现蓝色，该蓝色的化合物便是二过氧合铬的氧化物或称为过氧化铬，其化学式为 $CrO(O_2)_2$ 或 CrO_5：



$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2CrO(O_2)_2 + 5H_2O$$

这个反应可以用来检验铬或 H_2O_2 的存在。

过氧化铬在乙醚中比较稳定，在乙醚中它的化学式表示为 $[CrO(O_2)_2(C_2H_5)_2O]$，在 Cr(Ⅵ)的周围有 4 个配位体，呈四面体排布。过氧基离子 O_2^{2-} 是一种 π 配位体，它的 O—O 轴面对着中心原子铬。

过氧化铬在酸性介质中不稳定，会分解为三价铬盐和氧气：



$$4\,CrO(O_2)_2 + 12H^- \longrightarrow 4Cr^{3+} + 6H_2O + 7O_2\uparrow$$

§16.3 钼

天然的硫化钼 MoS(辉钼矿)在外表上很像石墨，是一种黑色柔软的矿物。在 18 世纪末以前，欧洲市场上将辉钼矿和石墨混称。1778 年，瑞典化学家舍勒(Scheele K. W.，1742～1786)明确指出，辉钼矿和石墨是两种完全不同的物质，并用硝酸分解辉钼矿制得钼酸，断定辉钼矿是一种新金属的氧化物，从面首先发现了钼。

1782 年，瑞典化学家埃尔姆(Hjelm P. J.，1746～1813)用亚麻子油调和的木炭和钼酸密闭灼烧，首次制备出金属钼，并将该元素命名为 Molybdenum，其中文译名为"钼"，元素符号为 Mo。

§16.4 钨

1781 年，瑞典化学家舍勒(Scheele K. W.，1742～1786)研究了当时在瑞典出产的一种比重大的白色矿石 tungsten(又称为重石)。他用硝酸分解它，得到一种与钼酸相似的白色酸，称为钨酸。他认为，还原钨酸有获得一种新金属的可能。1783 年，西班牙的两位化学家德·鲁亚尔兄弟(Elhuyar F. D.，1755～1833；Elhuyar J. J. D.，1754～1796)用硝酸分解钨矿得到钨酸，用木炭还原钨酸首次制得黑褐色的金属钨粒。过了 67 年，人们才制得纯净的银白色金属钨。

钨的命名 Tungsten 源自瑞典语"tungsten"，意为"重"、"沉重的石头"。钨很重，1 立方米的钨重达 19.1 吨。钨的拉丁文名称以及英文、德文和法文名称都是 Wolfram，它源自德国的名称"Wolf's froth"，意为狼口中的渣。因为钨矿和锡矿常伴生在一起，在冶炼锡的过程中，由于锡矿的存在而形成矿渣，减少了锡的产量，就好像是被狼吞食了一样。1959 年，国际纯粹化学与应用化学联合会曾将钨改名为 Wolfram，但美国和英国并未接受这个名称，Tungsten 至今仍保留在英文中，现在两个名称都被主要的科学团体所承认，我国仍习惯用 Tungsten 表示钨，

元素符号为W,中译名为钨。

§16.5 𨭎

1974年,美国加利福尼亚州的伯克利劳伦斯实验室和前苏联的杜布纳实验室的联合核子研究所几乎同时发现了第106号元素。

1997年8月23日,国际纯粹化学与应用化学联合会决定用美国现在尚健在的著名放射化学家西博格(Seaborg G.T.,1921～)的名字命名第106号元素,其英文为Seaborgium,元素符号为Sg。我国采用外文音译的谐音字加金属部首的方法将其命名为𨭎。

第17章 ⅦB族元素

§17.1 ⅦB族元素通性

第ⅦB族——锰族包括锰、锝、铼三种元素。

在重金属中，锰在地壳中的丰度仅次于铁，为0.085%。在自然界中虽然已发现了锝，但锝主要还是由人工核反应来制得。铼是丰度很小的元素，在地壳中的含量为7×10^{-3}%，铼没有单独的矿物，主要和辉钼矿伴生在一起。

锰族元素的价电子层结构为$(n-1)d^5ns^2$，其中锝为$4d^55s^1$。锰族元素价电子层中的7个电子都可以参加成键，所以它们的最高氧化数为+7，与它们的族数相一致。

同其他副族元素性质递变的规律一样，在族中自上而下，从锰到铼，高氧化态趋于稳定，低氧化态的稳定性恰好相反。例如：锰以Mn^{2+}为最稳定，而锝和铼以+7氧化态为最稳定。Re_2O_7和Tc_2O_7比Mn_2O_7稳定得多。

让我们从物理性质、化学性质两个方面介绍锰族元素。

1. 物理性质

金属锰外形似铁。粉末状锰是灰色的，致密的块状锰是银白色的。铼的外表与铂相同，纯铼相当软，有良好的延展性。

锰族元素的密度、熔点、沸点，从锰到铼逐渐升高。锰族也是难熔金属。铼的熔点仅次于钨(3 683K±30K)，在高温真空中，钨丝的机械强度和可塑性显著降低。若加入少量铼，可使钨丝大大增加坚固和耐用程度。铼还可用于制造人造卫星和火箭的外壳。

2. 化学性质

锰比铼活泼，锰在空气中燃烧生成Mn_3O_4(类似于Fe_3O_4，是MnO和Mn_2O_3的混合氧化物)。铼燃烧生成Re_2O_7：

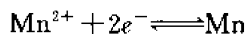


$$3Mn+2O_2 \xrightarrow{燃烧} Mn_3O_4$$



$$4Re+7O_2 \xrightarrow{燃烧} 2Re_2O_7$$

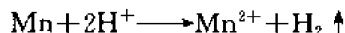
从标准电极电势看，锰是活泼金属：



$$Mn^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Mn$$

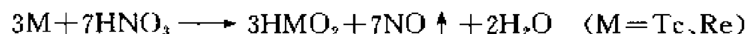
$$\varphi_A^\ominus = -1.18V$$

所以金属锰易溶解在稀的非氧化性酸中生成盐并放出氢气：



$$Mn+2H^+ \longrightarrow Mn^{2+}+H_2\uparrow$$

锝和铼却不溶于盐酸而溶于浓硝酸中：



$$3M+7HNO_3 \longrightarrow 3HMO_2+7NO\uparrow+2H_2O \quad (M=Tc、Re)$$

因此，锝和铼是比较稳定的金属。

表 17.1 锰族元素的基本性质

性质 \ 名称	锰	锝	铼
元素符号	Mn	Tc	Re
原子序数	25	43	75
相对原子质量	54.938	97.907	186.21
价电子层结构	$3d^5 4s^2$	$4d^6 5s^1$	$5d^5 4s^2$
主要氧化数	−2,−4,+6,+7	+7,+4,+6	+7,+4,+6
共价半径(pm)	117	127	128
M^{2+} 离子半径(pm)	80	-	—
M^{7+} 离子半径(pm)	46	97.9	56
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	717.4	702	760
电负性(鲍林标度)	1.55	1.9	1.9
密度($g \cdot cm^{-3}$)	α7.44 β7.29 γ7.21	11.50	21.02
熔点(K)	1517±3	2445	3453
沸点(K)	2235	5150	5900
标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (V) $M^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons M$ $MO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons$ $MO_2 + 2H_2O$	+1.695	+0.7	+0.510

§17.2 锰

17.2.1 锰的发现简史

被人们公认的锰的发现者是瑞典化学家甘恩(Gahn J. G. ,1745～1818),1774 年甘恩发现了锰。当时甘恩在一只坩埚里盛满了潮湿的木炭粉末,把用油调过的软锰矿粉放在木炭末正中,上面再覆盖一层木炭末,外面罩上一只坩埚,用泥密封;加热约 1 小时后,打开坩埚,埚内生成了钮扣般大小的一块金属锰。

由于软锰矿产于小亚细亚的马格尼西亚城附近,于是人们以软锰矿的产地为名,将这种银灰色、和铁十分相似的新金属元素叫做"Manganese",中文按其译音定名为锰。

17.2.2 单质锰

锰是丰度较高的元素,在地壳中的含量为 0.085%。锰的主要矿石有软锰矿 $MnO_2 \cdot xH_2O$、黑锰矿 Mn_3O_4 和水锰矿 $Mn_2O_3 \cdot H_2O$。近年来在深海海底发现大量的锰矿——锰结核。它是一种层层铁锰氧化物被粘土重重包围着的一个个同心圆状的团块。据估计,仅太平洋

中锰结核内所含的 Mn、Cu、Co、Ni，就相当于陆地总储量的几十到几百倍。

1. 锰的性质

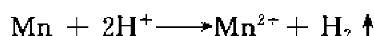
锰是活泼金属，它在空气中燃烧生成 Mn_3O_4（类似 Fe_3O_4，是 MnO 和 Mn_2O_3 的混合氧化物）：

$$\varphi_A^\ominus(Mn^{2+}/Mn) = -1.18V$$

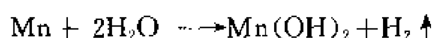


$$3Mn + 2O_2 \xrightarrow{燃烧} Mn_3O_4$$

Mn 溶于稀的非氧化性酸中，生成 Mn(Ⅱ)盐并放出氢气；与热水反应生成 $Mn(OH)_2$，并放出氢气：

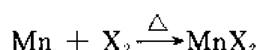


$$Mn + 2H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + H_2\uparrow$$

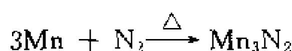


$$Mn + 2H_2O \longrightarrow Mn(OH)_2 + H_2\uparrow$$

高温时锰能够同卤素、氮、硫、硼、碳、硅、磷等直接化合。锰不与氢作用，在有氧化剂存在时，锰同熔融的碱作用生成锰酸盐：



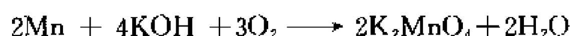
$$Mn + X_2 \xrightarrow{\triangle} MnX_2$$



$$3Mn + N_2 \xrightarrow{\triangle} Mn_3N_2$$



$$3Mn + C \xrightarrow{\triangle} Mn_3C$$



$$2Mn + 4KOH + 3O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

锰的价电子层结构为 $3d^54s^2$，7 个价电子都可以参加成键，因此 Mn 具有+2、+3、+4、+6、+7 多种氧化数。从锰在酸性溶液中的吉布斯自由能-氧化数图（图 17.1）可以看出：

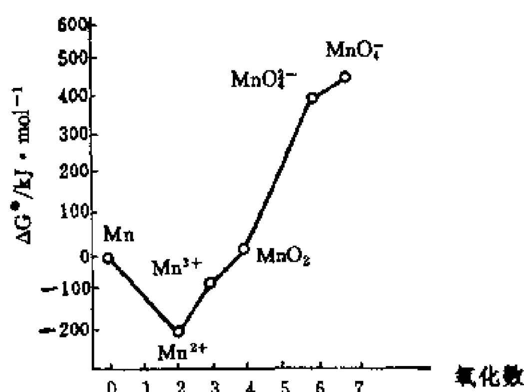


图 17.1 锰在酸性介质中的吉布斯自由能-氧化数图

①在酸性溶液中，Mn^{2+} 是锰的最稳定的氧化数。

②Mn^{3+} 和 MnO_4^{2-} 会自发地发生歧化反应：



$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Mn^{2+} + MnO_2\downarrow + 4H^+$$



$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-$$



$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 2H_2O$$

③Mn^{2+}、MnO_2 和 MnO_4^- 不发生歧化反应，但 MnO_4^- 和 Mn^{2+} 可发生氧化还原反应生成 MnO_2：



$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$$

从锰在碱性溶液中的吉布斯自由能-氧化数图（图 17.2）可以看出：

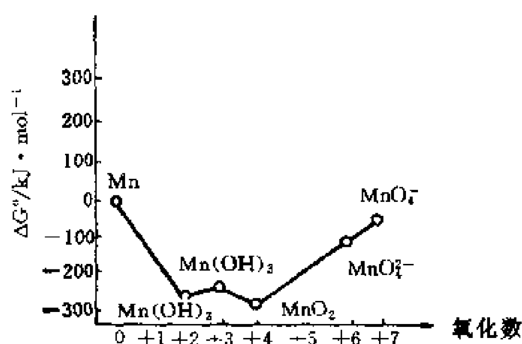


图 17.2 锰在碱性介质中的吉布斯自由能-氧化数图

①在碱性溶液中 MnO_2 最稳定。

②$Mn(OH)_3$ 可以歧化成 $Mn(OH)_2$ 和 MnO_2：



$$2Mn(OH)_3 \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + MnO_2 + 2H_2O$$

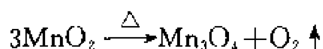
③在浓碱液中，MnO_4^{2-} 不仅不能歧化，相反 MnO_4^- 却可以将 MnO_2 氧化成 MnO_4^{2-}：



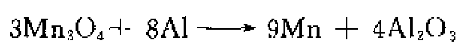
$$2MnO_4^- + 4OH^- + MnO_2 \longrightarrow 3MnO_4^{2-} + 2H_2O$$

2. 锰的制备

金属锰是用铝热法由锰矿还原而制得。因铝与软锰矿反应剧烈，故先将软锰矿加强热使之转变成 Mn_3O_4，然后与铝粉混合燃烧：



$$3MnO_2 \xrightarrow{\triangle} Mn_3O_4 + O_2\uparrow$$



$$3Mn_3O_4 + 8Al \longrightarrow 9Mn + 4Al_2O_3$$

用此法制得的锰，纯度为 95%～98%。纯的金属锰则由电解法制备。

3. 锰的用途

纯锰的用途不多，但它的合金非常重要。含锰 12%～15%的锰钢既坚硬又强韧，耐磨损，用来轧制铁轨、架设桥梁、构筑高楼、造装甲板、做耐磨的轴承、破碎机等。锰钢还有一个优异特性——不会被磁化，用在船舰需要防磁的部位，正是合适的材料。

含锰 12%的铜合金——锰铜，它的电极电位恒定，不受周围环境温度变化的影响，是制造精密电子仪器的良好材料。

锰是人体不可缺少的微量元素，是人体多种酶的核心组成部分。如果缺锰，会导致人的畸形生长、畸形生殖和脑惊厥。成年人每天需要吸收 3mg 的锰。在茶叶中含有较多的锰，常饮茶能供应人体必需的锰量的⅓还多。

锰对植物体的光合作用以及一些酶的活动、维生素的转化起着十分重要的作用，小麦、玉米若缺锰，叶子则会出现红色和褐色斑点，果树叶子也会因此变黄。因此，在微量元素肥料中，锰盐是必不可少的成分。

17.2.3 锰(Ⅱ)的化合物

从锰的吉布斯自由能-氧化数图(图 17.1)看，Mn^{2+} 离子处于图中曲线的最低点，所以，在酸性溶液中，Mn^{2+} 是锰的最稳定状态。另外，Mn^{2+} 的价电子层构型恰好为半充满，也是一种稳定的构型。

1. Mn(Ⅱ)的还原性

在酸性溶液中 Mn^{2+} 的还原性很弱：

$$\varphi_A^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1.51V$$

要想将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- 是很困难的，只有在高酸度的热溶液中，与过二硫酸铵或铋酸钠等强氧化剂（$\varphi_A^\ominus > +1.51V$）作用，才能将 Mn^{2+} 离子氧化成 MnO_4^-：



$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow[Ag^+ 催化]{\triangle} 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$



$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \xrightarrow{\triangle} 2MnO_4^- + 5Na^+ + 5Bi^{3+} + 7H_2O$$



$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

由于 MnO_4^- 是紫色的，所以前两个反应常用于定性检出 Mn^{2+} 离子。

在碱性溶液中，Mn^{2+} 的稳定性比在酸性溶液中差得多，还原性较强，空气中的氧就可以把它氧化成稳定的化合物。

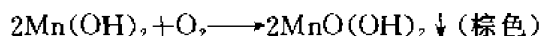
$$\varphi_B^\ominus(MnO_2/Mn(OH)_2) = -0.05V$$

$$\varphi_B^\ominus(O_2/OH^-) = +0.401V$$

例如，向可溶性的锰(Ⅱ)溶液中加入强碱，可以生成 $Mn(OH)_2$ 的白色沉淀，它在碱性介质中很不稳定，立即被空气中的氧氧化成棕色的 $MnO(OH)_2$（或写成 $MnO_2 \cdot H_2O$）：



$$Mn^{2+} + OH^- \longrightarrow Mn(OH)_2 \downarrow （白色）$$

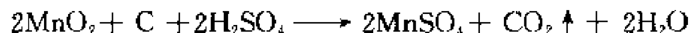


$$2Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2MnO(OH)_2 \downarrow （棕色）$$

2. 可溶性的锰(Ⅱ)盐

多数的二价锰盐（如卤化锰、硝酸锰、硫酸锰等强酸盐）都易溶于水。在水溶液中，Mn^{2+} 以淡粉红色的 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 水合离子形式存在。从溶液中结晶出的锰(Ⅱ)盐是带结晶水的淡粉红色晶体，例如 $MnSO_4 \cdot xH_2O(x=1,4,5,7)$ 等。

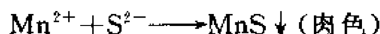
MnO_2 与浓 H_2SO_4 和 C 作用可以制得硫酸盐。室温下 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 比较稳定。无水 $MnSO_4$ 是白色的，加热到红热也不分解，所以硫酸盐是最稳定的锰(Ⅱ)盐。在农业上用它作促进种子发芽的药剂。



$$2MnO_2 + C + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + CO_2 \uparrow + 2H_2O$$

3. 不溶性的锰盐

不溶性的二价锰盐有硫化锰 MnS、碳酸锰 $MnCO_3$ 等。

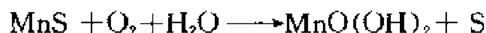


$$Mn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow MnS \downarrow （肉色）$$



$$Mn^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow MnCO_3 \downarrow （白色）$$

肉色 $MnS \cdot xH_2O$ 是带结晶水的，无水 MnS 是绿色的。MnS 的 $K_{sp} = 1.4 \times 10^{-15}$，难溶于水，但易溶于弱酸中，像 HAc 那样的弱酸也能使它溶解，所以 MnS 不能在酸性介质中沉淀。



$$MnS + O_2 + H_2O \longrightarrow MnO(OH)_2 + S$$

肉色 MnS 或白色 $MnCO_3$ 沉淀在空气中放置或加热，都会被空气中的氧氧化成棕色的 $MnO(OH)_2$：



$$2MnCO_3 + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\triangle} 2MnO(OH)_2 + 2CO_2 \uparrow$$

17.2.4 锰(Ⅳ)的化合物

锰(Ⅳ)的化合物最重要的是MnO_2,它在通常情况下很稳定,但锰(Ⅳ)的盐不稳定。MnO_2是一种很稳定的黑色粉末状物质,不溶于水,显弱酸性。锰(Ⅳ)氧化数居中,既可做氧化剂又可做还原剂。

1. MnO_2 作氧化剂

在酸性介质中,MnO_2是一种强氧化剂:

$$\varphi_A^{\ominus}(MnO_2/Mn^{2+}) = +1.23V$$

例如它与浓盐酸反应产生氯气,实验室中也常用此反应制备氯气:



$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

MnO_2与浓H_2SO_4作用,可得硫酸锰并放出氧气:



$$4MnO_2 + 6H_2SO_4 \xrightarrow{383K} 2Mn_2(SO_4)_3 + 6H_2O + O_2\uparrow$$

2. MnO_2 作还原剂

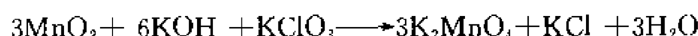
在碱性介质中,有氧化剂存在时,它能被氧化成锰酸盐:

$$\varphi_B^{\ominus}(MnO_4^{2-}/MnO_2) = +0.60V$$

例如,与氢氧化钾的混合物在空气中,或者与硝酸钾、氯酸钾等氧化剂一起加热熔融,可以得到深绿色的锰酸钾。这是由软锰矿制备$KMnO_4$的第一步反应。



$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$



$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 \longrightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

3. MnO_2 的用途

基于MnO_2的氧化还原性,特别是MnO_2的氧化性,使它在工业上有很重要的用途,它是一种广泛采用的氧化剂。

例如将它加入熔态的玻璃中可以除去带色的杂质(硫化物和亚铁盐),称它是普通玻璃的"漂白剂"。MnO_2还大量用于干电池中,以氧化在电极上产生的氢。

另外,MnO_2还是一种催化剂和制造盐的原料。

17.2.5 锰(Ⅵ)的化合物

锰(Ⅵ)的化合物中比较稳定的是锰酸盐,如锰酸钾K_2MnO_4和锰酸钠Na_2MnO_4。锰酸盐是制备高锰酸盐的中间产品。

从锰在酸性溶液中的吉布斯自由能-氧化数图(图17.1)看,如果中间氧化态是处于连接较低和较高氧化态的一条假想直线的下面,那么这个中间氧化态是相对稳定的;反之,如果中间氧化态是处在该线的上面,则该中间氧化态是相对不稳定的,歧化的倾向很大。

例如图17.1中的MnO_4^{2-}位置高于从MnO_4^-到MnO_2的连线,说明在酸性或近中性的条件下,MnO_4^{2-}很容易歧化生成MnO_4^-和MnO_2:



$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

MnO_4^{2-}只有在强碱性(pH>14)溶液中才是稳定的。如果加入酸,则平衡右移,绿色的MnO_4^{2-}歧化成紫色的MnO_4^-并沉淀出棕黑色的MnO_2:



$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-$$

17.2.6　锰(Ⅶ)的化合物

锰(Ⅶ)的化合物中最重要的是高锰酸钾 $KMnO_4$。下面我们从 $KMnO_4$ 的性质、用途和制备三个方面来加以讨论。

1. $KMnO_4$ 的性质

$KMnO_4$ 是一种深紫色的晶体，其水溶液是紫红色的。将固体 $KMnO_4$ 加热到 473K 以上时，会分解放出氧气，这是实验室制备氧气的简便方法：



$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

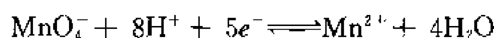
$KMnO_4$ 的溶液不十分稳定，在酸性溶液中明显分解，在中性或微碱性溶液中分解速度慢。但光对 $KMnO_4$ 溶液的分解起催化作用，因此，$KMnO_4$ 溶液必须存放在棕色的瓶子中。



$$4MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow 4MnO_2 + 3O_2\uparrow + 2H_2O$$

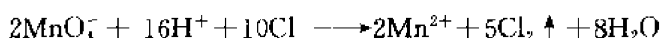
$KMnO_4$ 是最重要和最常用的氧化剂之一，它的氧化能力和还原产物因介质的酸碱度不同而不同。

在酸性溶液中，$KMnO_4$ 是很强的氧化剂，它可以氧化 Cl^-、I^-、SO_3^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、Fe^{2+} 等，本身被还原为 Mn^{2+}：



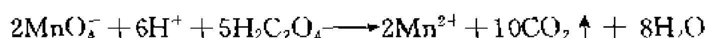
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\varphi_A^\ominus = +1.51V$$



$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

（此反应用于实验室制备氯气）



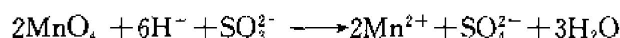
$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2C_2O_4 \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

（此反应用于标定 $KMnO_4$ 溶液的浓度）



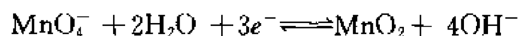
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

（此反应用于 Fe^{2+} 的定量测定）



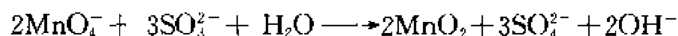
$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

在中性、微酸性或微碱性溶液中，$KMnO_4$ 仍旧是氧化剂，与还原剂反应时被还原成 MnO_2：

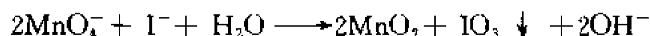


$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$$

$$\varphi_B^\ominus = +0.59\ V$$

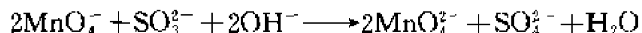


$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$



$$2MnO_4^- + I^- + H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + IO_3^- + 2OH^-$$

在强碱性溶液中，$KMnO_4$ 仍旧是氧化剂，与还原剂反应时被还原成锰酸盐 MnO_4^{2-}：



$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \longrightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

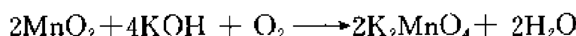
2. $KMnO_4$ 的用途

$KMnO_4$ 是一种大规模生产的无机盐，是一种良好的氧化剂，除常用来漂白毛、棉和丝，或使油类脱色外，还广泛用于容量分析中，测定一些过渡金属离子(如 Ti^{3+}、VO^{2+}、Fe^{2+})以及过氧化氢、草酸盐、钾酸盐和亚硝酸盐等。它的稀溶液(0.1%)可用于浸洗水果，碗、杯等用具的消毒和杀菌，5%的 $KMnO_4$ 溶液可治疗轻度烫伤。

3. $KMnO_4$ 的制备

①锰酸钾歧化法

以软锰矿 MnO_2 和苛性钾为原料，在 473K～543K 下加热熔融并通入空气，将＋4 价锰氧化成＋6 价的锰酸钾 K_2MnO_4：



$$2MnO_2+4KOH+O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4+2H_2O$$

然后再向 K_2MnO_4 的碱性溶液中通入 CO_2 气体或加入 HAc 使 MnO_4^{2-} 歧化，从而制得 $KMnO_4$。但用这个方法制备 $KMnO_4$，产率最高只有 66.7%，还有 1/3 没有转化，锰被还原成 MnO_2：



$$3K_2MnO_4+2CO_2 \longrightarrow 2KMnO_4+MnO_2+2K_2CO_3$$

②电解氧化法

制备 $KMnO_4$ 最好的方法就是电解氧化 K_2MnO_4。以镍板为阳极，铁板为阴极，将含有约 $80g \cdot cm^{-3}$的 K_2MnO_4 溶液进行电解，可得到 $KMnO_4$。这种电解氧化法不但产率高，而且副产品 KOH 可以用于锰矿的氧化焙烧，比较经济。



阳极：　$2MnO_4^{2-}-2e^- \longrightarrow 2MnO_4^-$



阴极：　$H_2O+2e^- \longrightarrow H_2\uparrow+2OH^-$

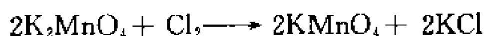
总的电解反应：



$$2K_2MnO_4+2H_2O \longrightarrow 2KMnO_4+2KOH+H_2\uparrow$$

③氧化剂氧化法

用氯气、次氯酸盐等为氧化剂，把 MnO_4^{2-} 氧化成 MnO_4^-：



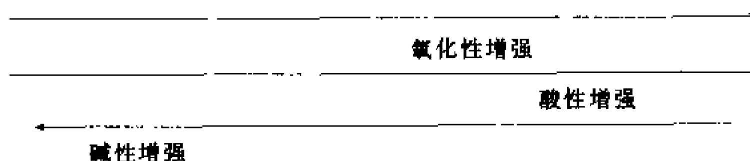
$$2K_2MnO_4+Cl_2 \longrightarrow 2KMnO_4+2KCl$$

17.2.7 锰的氧化物

锰能生成各种氧化物，见表 17.2。

表 17.2 锰的各种氧化物

氧化数	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅵ	Ⅶ
氧化物名称	氧化锰	三氧化二锰	二氧化锰	锰酸酐	高锰酸酐
分子式	MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
酸碱性	碱性	弱碱性	两性	酸性	酸性
氧化物水合物	$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	H_2MnO_4	$HMnO_4$



锰的各种氧化物中以 MnO_2 最为重要。因为它最稳定，是常用的氧化剂。

粉末状的 $KMnO_4$ 与浓 H_2SO_4 作用，就会生成棕色油状的 Mn_2O_7。它很不稳定，在常温下就会爆炸分解。

§17.3 锝

1937 年，意大利人佩里埃(Perrier C.)和塞格瑞(Segre E.，1905～)在劳伦斯回旋加速器里，用中子或氘核轰击钼 $^{98}_{42}Mo$ 而分离出锝的一些放射性同位素，从而发现了锝。

由于锝是第一个用人工方法制得的元素，因此它被命名为 Technetium。此名源自希腊文 technetos，意为“人工制造”。中文按其拉丁文名称第一个音节音译为“锝”，其元素符号为 Tc。

§17.4 铼

德国地球化学家诺达克(Noddack W.，1893～1960)夫妇、塔克(Tacke I.)和柏格(Berg O.)从 1922 年起，就对铂矿石、铌铁矿、钽铁矿、软锰矿等 1800 多种矿物进行了分析，终于在 1925 年从铌铁矿和铂矿石中分离出氧化铼，并用 X 射线光谱鉴定了铼这一新元素的存在。3 年后，他们从 600kg 的辉钼矿中分离出 1g 的铼。诺达克等为纪念故乡——德国的莱茵市(Rhine)，他们给新元素命名为 Rhenium，中文音译为铼，元素符号为 Re。

§17.5 𬭛

1976 年，前苏联杜布纳联合核子研究所的弗廖洛夫(Flerov G. N.)用 ^{54}Cr 轰击 ^{209}Bi 获得第 107 号元素。1981 年，前联邦德国的明岑贝格(Munzenberg G.)也用同样方法制得该元素。

1997 年 8 月 23 日，国际纯粹化学与应用化学联合会为纪念丹麦著名物理学家玻尔(Bohr N.，1885～1962)，将第 107 号元素命名为 Bohrium，其元素符号为 Bh。我国采用外文音译的谐音字加金属部首的方法，将其命名为𬭛。

第 18 章　Ⅷ族元素

§18.1　Ⅷ族元素通性

第Ⅷ族元素在周期表中是特殊的一族，它包括4、5、6三个周期的九种元素，即铁、钴、镍、钌、铑、钯、锇、铱和铂。

第Ⅷ族元素在周期表中位置的特殊性是与它们之间性质的类似和递变关系相联系的。在九种元素中，虽然也存在着一般的垂直相似性（如铁、钌、锇），但水平相似性（如铁、钴、镍）则更为突出。因此，为了便于研究，通常把这九种元素分成两组，把位于第4周期的铁、钴、镍三种元素称为铁系元素，其余六种元素则称为铂系元素。由于镧系收缩的缘故，位于第5周期的钌、铑、钯与位于第6周期的锇、铱、铂非常相似，而与第4周期的铁、钴、镍差别较大。铂系元素被列为稀有元素，和金、银一起称为贵金属。

18.1.1　铁系元素

铁、钴、镍三种元素的最外层都有两个 $4s$ 电子，只是次外层的 $3d$ 电子数不同，分别为6、7、8，它们的原子半径十分相似，所以它们的性质很相似。

由于第一过渡系列元素原子的电子填充过渡到第Ⅷ族时，$3d$ 电子已经超过5个，所以它们的价电子全部参加成键的可能性减少，因而铁系元素已经不再呈现出与族数相当的最高氧化态。

一般条件下，铁的常见氧化态是＋2和＋3，与强氧化剂作用，铁可以生成不稳定的＋6氧化态的高铁酸盐。

一般条件下，钴和镍的常见氧化态都是＋2，与强氧化剂作用，钴可以生成不稳定的＋3氧化态，而镍的＋3氧化态则少见。

下面我们从物理性质、化学性质和用途三个方面来介绍铁系元素的通性。

1. 物理性质

铁系元素的原子半径、离子半径、电离势等性质基本随原子序数的增加而有规律地变化。但镍的相对原子质量比钴小，这是因为镍的同位素中质量数小的一种占的比例大。

铁系元素单质都是具有金属光泽的白色金属。钴略带灰色。它们的密度都比较大，熔点也比较高。它们的熔点随原子序数的增加而降低，这可能是因为 $3d$ 轨道中成单电子数按Fe、Co、Ni的顺序依次减少（4、3、2）而金属键依次减弱的缘故。

钴比较硬而脆，铁和镍却有很好的延展性。它们都表现有铁磁性，它们的合金是很好的磁性材料。

2. 化学性质

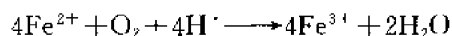
由铁系元素的标准电极电势（图18.1）看，它们都是中等活泼的金属。它们的化学性质表

现在以下几个方面：

①在酸性溶液中，Fe^{2+}、Co^{2+}和Ni^{2+}分别是铁、钴、镍离子的最稳定状态。空气中的氧能把酸性溶液中的Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，但是不能氧化Co^{2+}和Ni^{2+}成为Co^{3+}和Ni^{3+}。



$$O_2+4H^++4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad \varphi_A^\ominus(V)=+1.229$$



$$4Fe^{2+}+O_2+4H^+ \longrightarrow 4Fe^{3+}+2H_2O$$

由$\varphi_A^\ominus$值看出，高氧化态的铁(Ⅵ)、钴(Ⅲ)、镍(Ⅳ)在酸性溶液中都是很强的氧化剂。

$\varphi_A^\ominus(V)$

$$FeO_4^{2-} \xrightarrow{+2.20} Fe^{3+} \xrightarrow{+0.771} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.44} Fe$$

$$Co^{3+} \xrightarrow{+1.808} Co^{2+} \xrightarrow{-0.277} Co$$

$$NiO_2 \xrightarrow{-1.678} Ni^{2+} \xrightarrow{-0.25} Ni$$

$\varphi_B^\ominus(V)$

$$FeO_4^{2-} \xrightarrow{+0.72} Fe(OH)_3 \xrightarrow{-0.56} Fe(OH)_2 \xrightarrow{-0.877} Fe$$

$$Co(OH)_3 \xrightarrow{+0.17} Co(OH)_2 \xrightarrow{-0.73} Co$$

$$NiO_2 \xrightarrow{+0.49} Ni(OH)_2 \xrightarrow{-0.72} Ni$$

图 18.1 铁系元素电势图

②在碱性介质中，铁的最稳定氧化态是+3，而钴和镍的最稳定氧化态仍是+2。

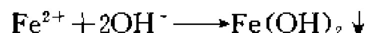
在碱性介质中把低氧化态的铁、钴、镍氧化为高氧化态，比在酸性介质中容易。

低氧化态氢氧化物的还原性按$Fe(OH)_2$、$Co(OH)_2$、$Ni(OH)_2$的顺序依次降低。

例如：向Fe^{2+}的溶液中加入碱，能生成白色的$Fe(OH)_2$沉淀，但空气中的氧立即把白色的$Fe(OH)_2$氧化成红棕色的$Fe(OH)_3$沉淀：



$$O_2+2H_2O+4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \qquad \varphi_B^\ominus=+0.401V$$

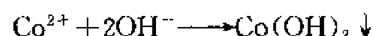


$$Fe^{2+}+2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow$$



$$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$

在同样条件下生成的粉红色的$Co(OH)_2$则比较稳定，但在空气中放置，也能缓慢地被空气中的氧氧化成棕褐色的$Co(OH)_3$：

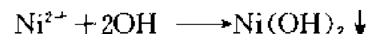


$$Co^{2+}+2OH^- \longrightarrow Co(OH)_2\downarrow$$



$$4Co(OH)_2+O_2+2H_2O \longrightarrow 4Co(OH)_3\downarrow$$

而在同样条件下生成的绿色的$Ni(OH)_2$最稳定，根本不能被空气中的氧所氧化。



$$Ni^{2+}+2OH^- \longrightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$

由此可见，$Fe(OH)_2$的还原性最强，也最不稳定，$Ni(OH)_2$的还原性最差，但最稳定。这是由它们在碱性介质中的标准电极电势的大小决定的。

③铁系元素易溶于稀酸中，只有钴在稀酸中溶解得很慢。它们遇到浓硝酸都呈"钝态"。铁能被热的浓碱液侵蚀，而钴和镍在碱溶液中的稳定性比铁高。

④在没有水气存在时，一般温度下，铁系元素与氧、硫、氯、磷等非金属几乎不起作用，但在高温下却发生猛烈反应。

3. 用途

铁、钴、镍主要用于制造合金。铁是重要的基本结构材料，铁合金用途广泛。钴的合金具有很高的硬度，镍是不锈钢的主要成分之一。由于镍不与强碱作用，因此实验室中常用镍坩埚熔融碱性物质。镍粉还可做氢化反应的催化剂。

表 18.1 铁系元素的基本性质

性质＼名称		铁	钴	镍
元素符号		Fe	Co	Ni
原子序数		26	27	28
相对原子质量		55.85	58.93	58.70
价电子层结构		$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
主要氧化数		+2,+3,+6	+2,+3	+2
金属原子半径(pm)		117	116	115
离子半径(pm)	M^{2+}	75	72	70
离子半径(pm)	M^{3+}	64	63	-
电负性 (M^{2+})		1.83	1.88	1.91
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		759.4	758	736.7
第二电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		1 561	1 646	1 753.0
第三电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)		2 957.4	3 232	3 393
密度($g \cdot cm^{-3}$)		7.847	8.90	8.902
熔点(K)		1 808	1 768	1 726
沸点(K)		3 023	3 143	3 005
标准电极电势 $\varphi^\ominus$(V) $M^{2+}+2e^- \rightleftharpoons M$		-0.44	-0.277	-0.25

18.1.2 铂系元素

铂系元素都是稀有金属，它们在地壳中的质量分数估计分别为：钌，10^{-10}；铑，10^{-10}；钯，10^{-9}～10^{-10}；锇，10^{-9}；铱，10^{-9}；铂，10^{-8}。

铂系元素几乎完全以单质状态存在，高度分散在各种矿石中，并共生在一起。

从铂系元素原子的价电子结构来看，除锇和铱有 2 个 s 电子外，其余都只有 1 个 s 电子或没有 s 电子。

高氧化态稳定性增加（↓）

Ru 钌	Rh 铑	Pd 钯
+4	+3	+2
Os 锇	**Ir 铱**	**Pt 铂**
+4	+3	+2
+6, +8	+4	+4

←高氧化态稳定性增加

形成高氧化态的倾向从左向右(由钌到钯，由锇到铂)逐渐降低。这一点和铁系元素是一样的。和其他各副族元素的情况一样，铂系元素的第 6 周期各元素形成高氧化态的倾向比第 5 周期相应各元素大。其中只有锇表现出了与族数相一致的+8 氧化态。

下面我们从物理性质和化学性质两个方面来介绍铂系元素的通性。

1. 物理性质

铂系元素除锇呈蓝灰色外，其余都是银白色的。从金属单质的密度看，铂系元素又可分为两组：第 5 周期的钌、铑、钯的密度约为 12g·cm^{-3}，称为轻铂金属；第 6 周期的锇、铱、铂的密度约为 22g·cm^{-3}，称为重铂金属。

铂系元素都是难熔金属。轻铂金属和重铂金属的熔点、沸点都是从左到右逐渐降低。这六种元素中，最难熔的是锇，最易熔的是钯。熔点、沸点的这种变化趋势与铁系金属相似，这也可能是因为 nd 轨道中成单电子数从左到右逐渐减少（钌、铑、钯分别为 3、2、0；锇、铱、铂分别为 4、3、1）、金属键逐渐减弱的缘故。

在硬度方面，钌和锇的特点是硬度高并且脆，因此不能承受机械处理。铑和铱虽可以承受机械处理，但也很困难；钯和铂，尤其是铂，极易承受机械处理。纯净的铂具有高度的可塑性。将铂冷轧，可以制得厚度为 0.0025mm 的铂箔。

2. 化学性质

铂系金属的化学性质表现在以下几个方面：

①铂系金属对酸的化学稳定性比所有其他各族金属都高。

钌和锇，铑和铱对酸的化学稳定性最高，不仅不溶于普通强酸，而且也不溶于王水中。

钯和铂都能溶于王水，钯还能溶于硝酸（稀硝酸中溶解慢，浓硝酸中溶解快）和热硫酸中。

②在有氧化剂存在时，铂系金属与碱一起熔融，都可以转变成可溶性的化合物。

③铂系金属不和氮作用。室温下对空气、氧等非金属都是稳定的，不发生相互作用。高温下才能与氧、硫、磷、氟、氯等非金属作用，生成相应的化合物。

室温下只有粉状的锇在空气中会慢慢地被氧化，生成挥发性的四氧化锇 OsO_4，OsO_4 的蒸气没有颜色，对呼吸道有剧毒，尤其对眼睛有害，会造成暂时失明。

④铂系金属都有一个特性，即很高的催化活性，金属细粉的催化活性尤其大。

大多数铂系金属能吸收气体，特别是氢气。锇吸收氢气的能力最差，钯吸收氢气的能力最强。常温下，钯溶解氢的体积比为 1∶700，在真空中把金属加热到 373K，溶解的氢就完全放出。氢在铂中的溶解度很小，但铂溶解氧的本领比钯强，钯吸收氧的体积比为 1∶0.07，而铂溶解氧的体积比为 1∶70。铂系金属吸收气体的性能是与它们的高度催化性能有密切关系的。

⑤铂系金属和铁系金属一样，都容易形成配位化合物。

表 18.2 铂系元素的基本性质

性质 \ 名称	钌	铑	钯	锇	铱	铂
元素符号	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
原子序数	44	45	46	76	77	78
相对原子质量	101.0	102.9	106.4	190.2	192.2	195.0
价电子层结构	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
主要氧化数	+4，+6，+8	+3	+2	+4，+6，+8	+3，+4	+2，+4
共价半径(pm)	125	125	128	126	129	130
M^{2+}离子半径(pm)	81	80	85	88	92	124
第一电离势($kJ \cdot mol^{-1}$)	711	720	805	840	880	870
电负性（鲍林标度）	2.2	2.28	2.20	2.2	2.2	2.28
密度($g \cdot cm^{-3}$)	12.41	12.41	12.02	22.57	22.42	21.45
熔点(K)	2 583	2 239±3	1 825	3 318±30	2 683	2 045
沸点(K)	4 173	4 000±100	3 413	5 300±100	4 403	4 100±100
标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$(V) $M^{2+}+2e \rightleftharpoons M$	0.45	0.6	0.85	0.85	1.0	1.2

§18.2 铁

18.2.1 铁的发现简史

铁是古代就已知的金属之一。铁矿石是地壳主要组成成分之一，铁在自然界中分布极为广泛，但人类发现和利用铁却比黄金和铜要迟。首先是由于天然的单质状态的铁在地球上非常稀少，而且它容易氧化生锈，加上它的熔点(1 812K)又比铜(1 356K)高得多，就使得它比铜难于熔炼。人类最早发现的铁是从天空落下来的陨石，陨石中含铁量很高，是铁和镍、钴等金属的混合物。在融化铁矿石的方法尚未问世、人类不可能大量获得生铁的时候，铁一直被视为一种带有神秘性的最珍贵的金属。

我国是发现和掌握炼铁技术最早的国家。1973年在我国河北省出土了一件商代铁刃——青铜钺，表明我国劳动人民早在3 300多年以前就认识了铁，熟悉了铁的锻造性能，识别了铁与青铜在性质上的差别，把铁铸在铜兵器的刃部，可加强铜的坚韧性。经科学鉴定，证明铁刃是用陨铁锻成的。随着青铜熔炼技术的成熟，逐渐为铁的冶炼技术的发展创造了条件。我国最早人工冶炼的铁是在春秋战国之交的时期出现的。从江苏省六合县春秋墓出土的铁条、铁丸、和河南洛阳战国早期灰坑出土的铁锛均能确定是迄今为止的我国最早的生铁工具。生铁冶炼技术的出现，对封建社会的作用可以与蒸气机对资本主义社会的作用相媲美。

铁的发现和大规模使用，是人类发展史上的一个光辉里程碑。它把人类从石器时代、青铜器时代带到了铁器时代，推动了人类文明的发展。至今铁仍然是现代化学工业的基础，是人类进步所必不可少的金属材料。

铁的元素符号Fe来自它的拉丁文名称Ferrum，铁的英文名称是Iron。

18.2.2 单质铁

铁是地球上分布最广的金属之一，约占地壳质量的5.1%，居元素分布序列中的第四位，仅次于氧、硅和铝。

在自然界，游离态的铁只能从陨石中找到，分布在地壳中的铁都以化合物的状态存在。铁的主要矿石有：赤铁矿Fe_2O_3，含铁量在50%～60%之间；磁铁矿Fe_3O_4，含铁量60%以上，有磁性。此外还有褐铁矿$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$、菱铁矿$FeCO_3$和黄铁矿FeS_2，它们的含铁量虽低一些，但比较容易冶炼。我国的铁矿资源非常丰富，著名的产地有湖北大冶、辽宁鞍山等。

1. 铁的性质

铁是有光泽的银白色金属，硬而有延展性，熔点1 808K，沸点3 273K，有很强的铁磁性，并有良好的可塑性和导热性。

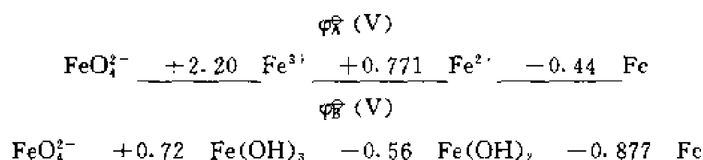
铁分为生铁、熟铁和钢三类。

生铁含碳量在1.7%～4.5%之间，生铁坚硬耐磨，可以浇铸成型，如铁锅、火炉等，所以生铁又称为铸铁。生铁没有延展性，不能锻打。

熟铁含碳量在0.1%以下，近似于纯铁，韧性很强，可以锻打成型，如铁勺、铁锅等，所以又叫锻铁。

钢的基本成分也是铁，但钢的含碳量比熟铁高，比生铁低，在0.1%～1.7%之间。钢兼具生铁和熟铁的优点，既刚硬又强韧。

从铁的标准电极电势看，铁是个中等活泼的金属。铁能溶解在氢气中，温度越高，溶解度越大。在 350℃以上时，氢气能透过铁管。铁与许多金属有一重要差别，就是不容易形成汞齐。



$\varphi_A^\ominus$ (V)

$$FeO_4^{2-} \xrightarrow{+2.20} Fe^{3+} \xrightarrow{+0.771} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.44} Fe$$

$\varphi_B^\ominus$ (V)

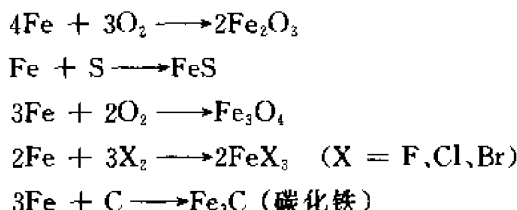
$$FeO_4^{2-} \xrightarrow{+0.72} Fe(OH)_3 \xrightarrow{-0.56} Fe(OH)_2 \xrightarrow{-0.877} Fe$$

图 18.2 铁元素电势图

让我们分别看看铁的几种化学反应：

①铁与非金属的反应

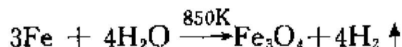
常温下没有水蒸气存在时，铁与氧、硫、氯等非金属单质几乎不起作用，高温下却发生猛烈反应：



$$4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$
$$Fe + S \longrightarrow FeS$$
$$3Fe + 2O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$
$$2Fe + 3X_2 \longrightarrow 2FeX_3 \quad (X = F、Cl、Br)$$
$$3Fe + C \longrightarrow Fe_3C \text{（碳化铁）}$$

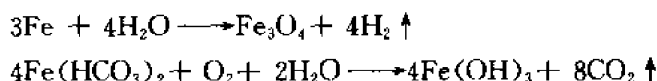
②铁与水蒸气等化合物的反应

(a)在高温下，铁与水蒸气作用生成 Fe_3O_4，同时放出氢气：



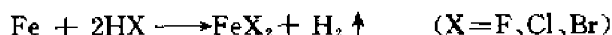
$$3Fe + 4H_2O \xrightarrow{850K} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

(b)铁在潮湿的空气中会生锈，这是因为铁受到空气中水、二氧化碳和氧的作用。铁锈是一种松脆多孔的物质，不能防止里层的铁不受锈蚀。铁锈的成分比较复杂，通常用 $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ 表示。



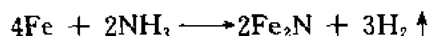
$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$
$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 8CO_2\uparrow$$

(c)铁与气态的卤化氢作用，生成亚铁卤化物：



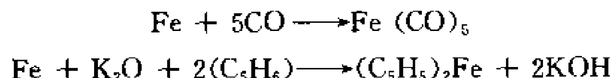
$$Fe + 2HX \longrightarrow FeX_2 + H_2\uparrow \qquad (X=F、Cl、Br)$$

(d)铁与氮虽然不能直接化合，但却能与氨作用生成氮化铁 Fe_2N：



$$4Fe + 2NH_3 \longrightarrow 2Fe_2N + 3H_2\uparrow$$

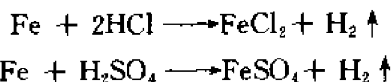
(e)铁还能与 CO 作用生成羰基配合物，与戊二烯作用生成环戊二烯基铁（亦称二茂铁）的配合物：



$$Fe + 5CO \longrightarrow Fe(CO)_5$$
$$Fe + K_2O + 2(C_5H_6) \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2KOH$$

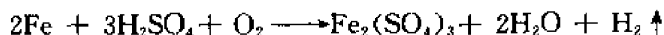
③铁与酸的反应

(a)铁易溶于稀的无机酸中生成 Fe(Ⅱ)的化合物并放出氢气：

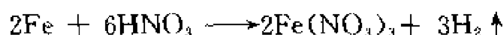


$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

(b)当有空气存在或加热时，或与热的稀硝酸反应，则生成 Fe(Ⅲ)的化合物并放出氢气：



$$2Fe + 3H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + H_2\uparrow$$



$$2Fe + 6HNO_3 \longrightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2\uparrow$$

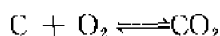
(c)浓硝酸或含有重铬酸盐的酸能使金属铁钝化,因为铁不与浓硝酸作用,在铁的表面生成了一层氧化物保护层,使铁钝化。因此,贮运浓硝酸的容器和管道可以用铁制品。

④铁与碱的反应

铁能被热的浓碱溶液侵蚀,生成 Fe(Ⅲ)的化合物 $Fe(OH)_3$ 或$[Fe(OH)_6]^{3-}$离子

2. 铁的制备

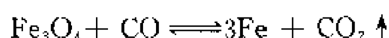
单质铁的制备一般采用冶炼法。以赤铁矿 Fe_2O_3 和磁铁矿 Fe_3O_4 为原料,与焦炭和助溶剂在熔矿炉内反应,焦炭燃烧产生 CO_2 气,CO_2 气与过量的焦炭接触就生成 CO 气,CO 气和氧化铁作用就生成金属铁:



$$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$$



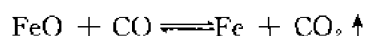
$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$



$$Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3Fe + CO_2\uparrow$$



$$Fe_2O_3 + CO \rightleftharpoons 2FeO + CO_2\uparrow$$



$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2\uparrow$$

以上反应都是可逆反应,所产生的 CO 气浓度越大越好,要使反应进行完全,必须在 800℃以上进行。

化学纯的铁是用氢气还原纯氧化铁来制取,也可由羰基合铁来制取,也可由羰基合铁热分解来得到纯铁。

3. 铁的用途

在我们的生活里,铁可以算得上是最有用、最价廉、最丰富、最重要的金属了。工农业生产中,铁是最重要的基本结构材料。铁合金用途广泛,国防和战争更是钢铁的较量。钢铁的年产量代表一个国家的现代化水平。

对于人体来说,铁是不可缺少的微量元素。在十多种人体必需的微量元素中,铁无论在重要性上还是在数量上,都属于首位。

一个正常的成年人全身含有 3g 多铁,相当于一颗小铁钉的质量。人体血液中的血红蛋白就是铁的配合物,它具有固定氧和输送氧的功能。人体缺铁会引起贫血症。只要不偏食,不大出血,成年人一般不会缺铁。

所谓煤气中毒(一氧化碳中毒),就是由于血红素中铁原子核心被一氧化碳气体分子紧紧地包围住,丧失了吸收氧分子的能力,从而使人窒息中毒而死亡。

铁还是植物制造叶绿素不可缺少的催化剂。如果一盆花缺少铁,花就会失去艳丽的颜色,失去那沁人肺腑的芳香,叶子也会发黄枯萎。一般土壤中也含有不少铁的化合物。

18.2.3 铁(Ⅱ)的化合物

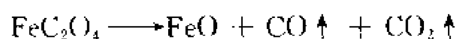
在一般条件下,铁的常见氧化态是+2 和+3,在很强的氧化条件下,铁可以呈现不稳定的+6 氧化态。

还原性是氧化数为+2 的铁的化合物的特征化学性质。

1. 氧化亚铁

氧化亚铁 FeO 为黑色固体,系碱性化合物,不溶于水或碱性溶液中,只溶于酸中。

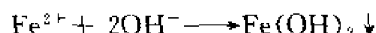
在隔绝空气的条件下,将草酸亚铁加热可以制得 FeO:



$$FeC_2O_4 \longrightarrow FeO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

2. 氢氧化亚铁

在亚铁盐溶液中加入碱，开始可以生成氢氧化亚铁的白色胶状沉淀：



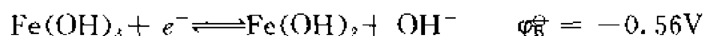
$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow$$

$Fe(OH)_2$ 不稳定，很容易被空气中的氧所氧化，变成棕红色的氢氧化铁 $Fe(OH)_3$ 沉淀：

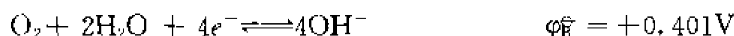


$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$

这可由它们的标准电极电势得到解释：

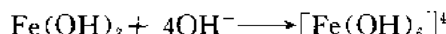


$$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^- \qquad \varphi^\ominus_B = -0.56V$$



$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \qquad \varphi^\ominus_B = +0.401V$$

氢氧化亚铁 $Fe(OH)_2$ 主要呈碱性，酸性很弱，但它能溶于浓碱溶液中生成 $[Fe(OH)_6]^{4-}$ 配离子：



$$Fe(OH)_2 + 4OH^- \longrightarrow [Fe(OH)_6]^{4-}$$

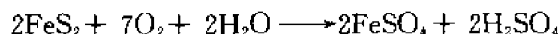
3. 硫酸亚铁

硫酸亚铁是比较重要的亚铁盐，它是一种含有 7 个结晶水的浅绿色晶体，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 俗称绿矾。它在农业上用作农药，主治小麦黑穗病，在工业上用作染色，制造蓝黑墨水和木材防腐、除草剂和饲料添加剂等。下面我们从制备和性质两方面来介绍硫酸亚铁。

①硫酸亚铁的制备

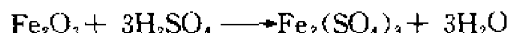
硫酸亚铁的制备方法有以下几种：

(a)工业上用氧化黄铁矿 FeS_2 的方法制取硫酸亚铁：

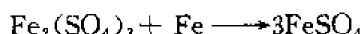


$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

(b)由 Fe_2O_3 制取 $Fe_2(SO_4)_3$，由 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 Fe 的氧化还原反应制取硫酸亚铁：

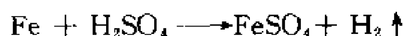


$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



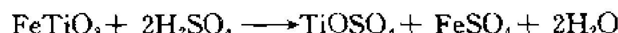
$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe \longrightarrow 3FeSO_4$$

(c)将铁屑溶于稀硫酸或用硫酸清洗钢铁表面所得的废液中都可以得到副产品硫酸亚铁：



$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

(d)工业上用硫酸法分解钛铁矿制取 TiO_2，生产中的副产品即硫酸亚铁：



$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$$

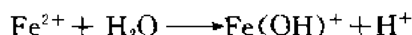
②硫酸亚铁的性质

(a)含 7 个结晶水的硫酸亚铁 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 是浅绿色的，加热失水可得无水硫酸亚铁 $FeSO_4$，无水 $FeSO_4$ 是白色的。加强热，无水 $FeSO_4$ 分解为 Fe_2O_3：



$$2FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2\uparrow + SO_3$$

(b)硫酸亚铁易溶于水，在水中有微弱的水解，使溶液显酸性(pH=3)：



$$Fe^{2+} + H_2O \longrightarrow Fe(OH)^+ + H^+$$

(c)硫酸亚铁在空气中不稳定，可逐渐风化失水，并且表面容易被空气中的氧所氧化，生成黄色或铁锈色的碱式硫酸铁(Ⅲ)盐：

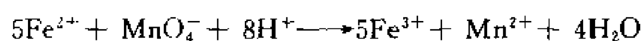


$$4FeSO_4 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Fe(OH)SO_4$$

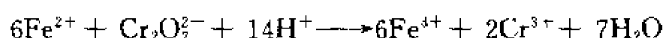
所以，在绿矾晶体表面常有铁锈色斑点，其溶液久置后常有棕红色沉淀。因此，保存 $FeSO_4$ 溶液时，应加入足够浓度的硫酸，必要时加入几颗铁钉来防止氧化。

(d)虽然 Fe^{2+} 盐在酸性介质中比较稳定，但在强氧化剂 $KMnO_4$、K_2CrO_7、Cl_2 等存在时，

Fe^{2+}也会被氧化成Fe^{3+}：



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

因此，亚铁盐在分析化学中是常用的还原剂，用来标定重铬酸钾或高锰酸钾溶液的浓度。

4. 硫酸亚铁铵

硫酸亚铁对空气的氧化不稳定，但硫酸亚铁与碱金属或铵的硫酸盐形成的复盐$M_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$对空气的氧化，要比硫酸亚铁稳定得多。最重要的复盐是硫酸亚铁铵$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$，俗称摩尔氏盐，是常用的还原剂。

18.2.4 铁(Ⅲ)的化合物

氧化性是氧化数为+3的铁的化合物的特征化学性质。铁(Ⅲ)化合物包括以下几种。

1. 三氧化二铁

三氧化二铁Fe_2O_3是砖红色固体，可以用作红色颜料、涂料、媒染剂、磨光粉以及某些反应的催化剂。

Fe_2O_3具有α和γ两种不同的构型。α型是顺磁性的，而γ型是铁磁性的。γ型Fe_2O_3在673K以上时可以转变为α型。

自然界中存在的赤铁矿是α型Fe_2O_3，将硝酸铁或草酸铁加热，可得α型Fe_2O_3。将FeO氧化，所得产物是γ型Fe_2O_3。

Fe_2O_3是碱性为主的两性氧化物。

2. 四氧化三铁

铁除了生成FeO和Fe_2O_3之外，还生成一种FeO和Fe_2O_3的混合氧化物——Fe_3O_4，亦称为磁性氧化铁。它具有磁性，是电的良导体，是磁铁矿的主要成分。

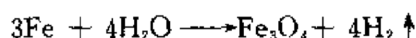
将铁或氧化亚铁在空气中加热，或令水蒸气通过烧热的铁，都可以得到Fe_3O_4：



$$3Fe + 2O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$



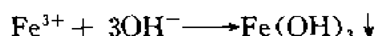
$$6FeO + O_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4$$



$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

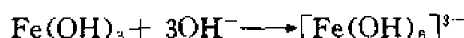
3. 氢氧化铁

向铁(Ⅲ)盐溶液中加入碱，可以沉淀出红棕色的氢氧化铁$Fe(OH)_3$：



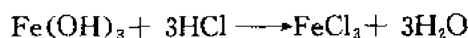
$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

该红棕色的沉淀实际是水合三氧化二铁$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$，只是习惯上把它写作$Fe(OH)_3$。新沉淀出来的$Fe(OH)_3$略有两性，主要显碱性，易溶于酸中；能溶于浓的强碱溶液中形成$[Fe(OH)_6]^{3-}$离子：



$$Fe(OH)_3 + 3OH^- \longrightarrow [Fe(OH)_6]^{3-}$$

$Fe(OH)_3$溶于盐酸的反应仅是中和反应，与$Co(OH)_3$和$Ni(OH)_3$不同。



$$Fe(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3H_2O$$

4. 三氯化铁

三氯化铁是比较重要的铁(Ⅲ)盐，主要用于有机染色反应中的催化剂。因为它能引起蛋白质的迅速凝聚，故在医疗上用作外伤止血剂。另外，它还用于照相、印染、印刷电路的腐蚀剂和

氧化剂。

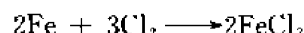
让我们从制备和性质两个方面介绍 $FeCl_3$。

①三氯化铁的制备

三氯化铁包括无水三氯化铁 $FeCl_3$ 和六水合三氯化铁 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$。

(a)无水 $FeCl_3$

将铁屑与氯气在高温下直接合成就可以得到棕黑色的无水 $FeCl_3$：



$$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

无水 $FeCl_3$ 的熔点(555K)、沸点(588K)都比较低，能借升华法提纯。它还易溶于有机溶剂(如丙酮)中。这些都说明无水 $FeCl_3$ 具有明显的共价性。

在 673K 时，气态的 $FeCl_3$ 以双聚分子 Fe_2Cl_6 形式存在(图 18.3)，其结构和 Al_2Cl_6 相似，在 1 023K 以上时，双聚分子分解为单分子 $FeCl_3$。无水 $FeCl_3$ 在空气中易潮解，易溶于水，生成淡紫色的 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 离子(图 18.3)。

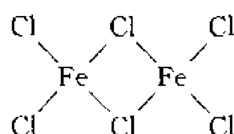
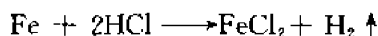


图 18.3 双聚分子 Fe_2Cl_6 的结构

(b)六水合三氯化铁 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

将铁屑溶于盐酸中，再往溶液中通入氯气，经浓缩、冷却，就有黄棕色的六水合三氯化铁 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$(或写成 $[Fe(H_2O)_6] \cdot Cl_3$)晶体析出：

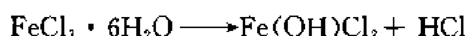


$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$



$$2FeCl_2 + Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2FeCl_3 \cdot 6H_2O$$

加热六水合三氯化铁晶体，则水解失去 HCl 而生成碱式盐：



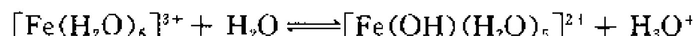
$$FeCl_3 \cdot 6H_2O \longrightarrow Fe(OH)Cl_2 + HCl$$

②三氯化铁的性质

(a) Fe^{3+} 的水解

$FeCl_3$ 及其他铁(Ⅲ)盐溶于水后都容易水解，因为 Fe^{3+} 有较高的正电荷，离子半径为 60pm，有较大的电荷/半径比，因此在水溶液中明显地水解，使溶液显酸性。

Fe^{3+} 的水解过程复杂，首先发生逐级水解：



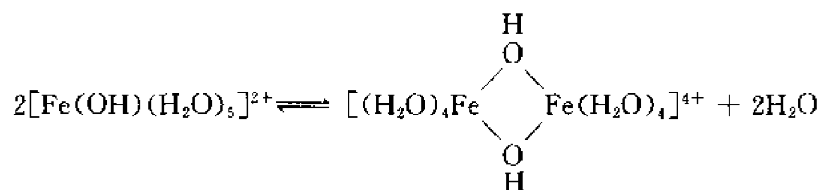
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

或写成：

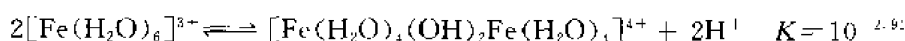


$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$$

随着水解反应的进行，同时发生聚合反应：

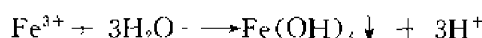


以上总的水解反应可以写成：



$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+} + 2H^+ \quad K=10^{-2.91}$$

水解的最终产物是析出红棕色的氢氧化铁胶状沉淀：



$$Fe^{3+} + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+$$

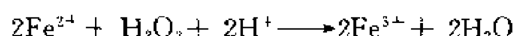
或写成：



$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons Fe_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + 6H^+$$

从水解平衡关系式可以看出，当溶液中酸过量时，Fe^{3+}主要以$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$形式存在，pH值约为零时，溶液中含约99%的$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$。如果是pH值提高到2～3时，水解趋势明显，聚合倾向增大，最终生成红棕色胶状氢氧化铁(或称为水合三氯化铁)沉淀。将溶液加热，同样也能促进Fe^{3+}离子的水解。

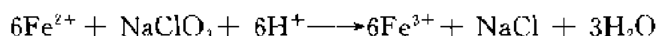
使Fe^{3+}离子水解析出氢氧化铁沉淀，是长期以来作为一种典型的除铁方法，在冶金和化工生产中得到广泛应用。例如，试剂生产中常用H_2O_2氧化Fe^{2+}成Fe^{3+}：



$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

然后加碱，提高溶液的pH值，使Fe^{3+}成为$Fe(OH)_3$析出，以达到除铁的目的。但这种方法的主要缺点是$Fe(OH)_3$具有胶体性质，不仅沉淀速度慢，过滤困难，而且使一些物质被吸附而损失(一般用凝聚剂将$Fe(OH)_3$凝聚沉降，或长时间加热煮沸以破坏胶体。但当Fe^{3+}浓度较大时，从溶液中分离$Fe(OH)_3$仍然是很困难的)。

在现代工业生产中使用$NaClO_3$为氧化剂，将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}：



$$6Fe^{2+} + NaClO_3 + 6H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + NaCl + 3H_2O$$

令Fe^{3+}在较小的pH(pH=1.6～1.8)条件下水解，温度保持在358K～368K，这时在溶液中只存在一些聚合的$[Fe_2(OH)_2]^{4+}$、$[Fe_2(OH)_4]^{2+}$离子，这些聚合离子能与SO_4^{2-}结合，生成一种浅黄色的复盐晶体，其化学式为：



$$M_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12} \quad (M = K^+、Na^+、NH_4^+)$$

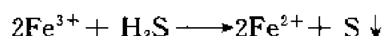
俗称黄铁矾，如黄铁矾钠$Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$。黄铁矾在水中的溶解度小，而且颗粒大，沉淀速度快，很容易过滤，因此在水法冶金中广泛采用生成黄铁矾的办法来除去杂质铁。

(b)Fe^{3+}的氧化性

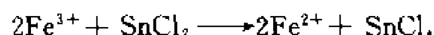
三氯化铁及其他铁(Ⅲ)盐在酸性溶液中是较强的氧化剂，可以将I^-氧化成I_2，将H_2S氧化成单质S，还可以被$SnCl_2$还原：



$$2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2\downarrow$$

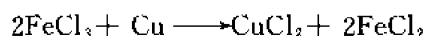


$$2Fe^{3+} + H_2S \longrightarrow 2Fe^{2+} + S\downarrow$$



$$2Fe^{3+} + SnCl_2 \longrightarrow 2Fe^{2+} + SnCl_4$$

另外，$FeCl_3$的溶液还可以溶解Cu，使Cu变成$CuCl_2$而溶解：



$$2FeCl_3 + Cu \longrightarrow CuCl_2 + 2FeCl_2$$

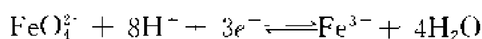
铁的标准电极电势$\varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})$为+0.771V；

铜的标准电极电势$\varphi^\ominus(Cu^{2+}/Cu)$为+0.337V。

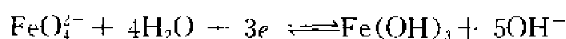
在印刷制版中，就是利用$FeCl_3$这一性质，作铜板的腐蚀剂，把铜版上需要去掉的部分溶解变成$CuCl_2$。

18.2.5 铁(Ⅵ)的化合物

关于氧化数为+6的铁的化合物，在此主要介绍高铁酸盐，从它的标准电极电势看：



$$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O$$

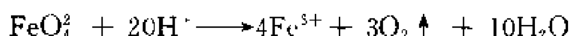


$$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 5OH^-$$

$$\varphi_A^\ominus = +2.20V$$

$$\varphi_B^\ominus = +0.72V$$

①在酸性介质中高铁酸根 FeO_4^{2-} 离子是个很强的氧化剂，一般的氧化剂很难把 Fe^{3+} 离子氧化成 FeO_4^{2-}。因此，FeO_4^{2-} 在酸性介质中不稳定，会迅速分解转化成 Fe^{3+}：



$$FeO_4^{2-} + 20H^+ \longrightarrow 4Fe^{3+} + 3O_2\uparrow + 10H_2O$$

②在强碱性介质中，$Fe(OH)_3$ 却能很容易地被一些氧化剂(如 NaClO)所氧化：



$$ClO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^- \qquad \varphi_B^\ominus = +0.89V$$



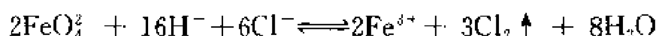
$$2Fe(OH)_3 + 3ClO^- + 4OH^- \rightleftharpoons 2FeO_4^{2-} + 3Cl^- + 5H_2O \qquad \varphi_A^\ominus = +2.20V$$

高铁酸盐只存在于较浓的强碱性溶液中，稀释 FeO_4^{2-} 溶液，则析出 $Fe(OH)_3$ 沉淀：



$$4FeO_4^{2-} + 10H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3\downarrow + 3O_2\uparrow + 8OH^-$$

用盐酸酸化 FeO_4^{2-} 溶液时，能放出氯气：



$$2FeO_4^{2-} + 16H^+ + 6Cl^- \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

③将 Fe_2O_3、KNO_3 和 KOH 混合加热共融，可以得到紫红色的高铁酸钾盐：



$$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH \longrightarrow 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

18.2.6 铁的配位化合物

铁能形成多种配合物，例如铁能与 CN^-、F^-、$C_2O_4^{2-}$、Cl^-、SCN^- 等离子形成配合物。大多数铁的配合物是八面体，配位数为 6。我们主要介绍以下几种铁的配合物。

1. 氨配位化合物

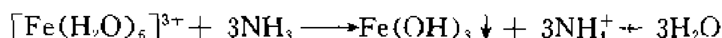
Fe^{2+} 与氨水作用不能生成氨的配合物，生成的是 $Fe(OH)_2$ 沉淀。

只有在无水状态下，$FeCl_3$ 才能与液氨作用，生成 $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ 配合物，但该配合物遇水即分解：



$$[Fe(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \cdot H_2O + 2NH_4Cl$$

Fe^{3+} 与氨水作用不能生成氨的配合物，Fe^{3+} 强烈水解生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀：



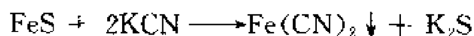
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3NH_3 \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ + 3H_2O$$

2. 氰根配位化合物

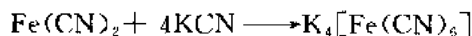
Fe^{2+} 与 CN^- 生成六氰合铁(Ⅱ)酸钾，Fe^{3+} 与 CN^- 生成六氰合铁(Ⅲ)酸钾，我们分别介绍如下。

①六氰合铁(Ⅱ)酸钾

使亚铁盐与 KCN 溶液反应，得到 $Fe(CN)_2$ 沉淀，该沉淀溶解在过量的 KCN 溶液中：



$$FeS + 2KCN \longrightarrow Fe(CN)_2\downarrow + K_2S$$



$$Fe(CN)_2 + 4KCN \longrightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$

从溶液中析出来的黄色晶体 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 就叫六氰合铁(Ⅱ)酸钾，或称为亚铁氰化钾，俗称黄血盐。黄血盐在 373K 时失去所有的结晶水，形成白色的粉末 $K_4[Fe(CN)_6]$，进一步加热即分解：

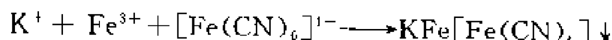


$$K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow 4KCN + FeC_2 + N_2\uparrow$$

黄血盐在水溶液中很稳定，只含有 K^+ 离子和 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 离子，几乎检验不出 Fe^{2+} 离子

的存在。

黄血盐溶液遇到 Fe^{3+} 离子，立即生成名为普鲁士蓝(Prussian blue)的深蓝色沉淀，其化学式为 $KFe[Fe(CN)_6]$：



$$K^+ + Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$$

利用这一反应，可用黄血盐来检验 Fe^{3+} 离子的存在。普鲁士蓝的结构如图 18.4 所示。

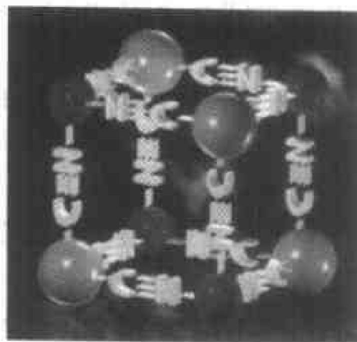


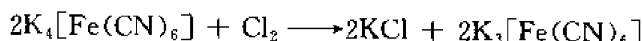
图 18.4 普鲁士蓝的结构

图 18.4 中表示了铁原子和氰根位于立方体的各个角顶，氰根位于每一条边上。一半铁原子是铁(Ⅱ)，另一半铁原子是铁(Ⅲ)。每个 CN^- 配体中，N 原子一方对着铁(Ⅲ)原子，C 原子一方对着铁(Ⅱ)原子。每隔一个立方体，在立方体中心就含有一个 K^+ 离子。

普鲁士蓝俗称铁蓝，在工业上用作燃料和颜料。

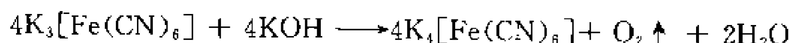
②六氰合铁(Ⅲ)酸钾

用氯气来氧化黄血盐溶液，把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，就可以得到深红色的 $K_3[Fe(CN)_6]$（六氰合铁(Ⅲ)酸钾）的晶体，或称为铁氰酸钾，俗称赤血盐：



$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + 2K_3[Fe(CN)_6]$$

赤血盐在碱性溶液中有氧化作用：



$$4K_3[Fe(CN)_6] + 4KOH \longrightarrow 4K_4[Fe(CN)_6] + O_2\uparrow + 2H_2O$$

在中性溶液中赤血盐有微弱的水解作用。因此，使用赤血盐溶液时，最好现用现配。

赤血盐溶液遇到 Fe^{2+} 离子，立即生成名为腾氏蓝(Turnbull's blue)的沉淀。

利用这一反应，可用赤血盐溶液来检验 Fe^{2+} 离子的存在。经结构研究证明，腾氏蓝的组成与结构和普鲁士蓝一样。

3. 硫氰根配位化合物

向 Fe^{3+} 溶液中加入硫氰化钾 KSCN 或硫氰化铵 NH_4SCN，溶液立即呈现出血红色：



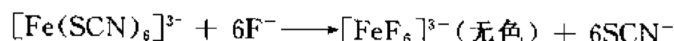
$$Fe^{3+} + nSCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)_n]^{3-n}\text{（血红色）}$$

$n=1\sim6$，随 SCN^- 的浓度而异。这是鉴定 Fe^{3+} 离子的灵敏反应之一。这一反应也常用于 Fe^{3+} 的比色分析。

该反应必须在酸性环境下进行，因为溶液的酸度较小时，Fe^{3+} 会发生水解生成 $Fe(OH)_3$ 而破坏了硫氰合铁(Ⅲ)的配合物。

4. 卤离子配位化合物

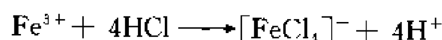
Fe^{3+} 离子能与卤素离子形成配位化合物，它和 F^- 离子有较强的亲合力，当向血红色的 $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ 配合物溶液中加入氟化钠 NaF（NaF 溶液的 $pH\approx8$）时，血红色的 $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ 配离子被破坏，生成了无色的 $[FeF_6]^{3-}$ 配离子：



$$[Fe(SCN)_6]^{3-} + 6F^- \longrightarrow [FeF_6]^{3-}\text{（无色）} + 6SCN^-$$

这是由于一方面 Fe^{3+} 与 F^- 有较强的亲合力，另一方面 NaF 加进去后降低了溶液的酸度，因此血红色的配合物 $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ 解体。

在很浓的盐酸中，Fe^{3+} 能形成四面体的 $[FeCl_4]^-$ 配离子：



$$Fe^{3+} + 4HCl \longrightarrow [FeCl_4]^- + 4H^+$$

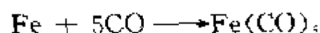
5. 羰基配位化合物

①羰基配合物的成键特征

参见 Co 的相应内容。

②$Fe(CO)_5$

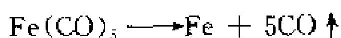
铁在 373K～473K 和 2.03×10^7Pa 下与一氧化碳 CO 作用，生成淡黄色的液体五羰基配位化合物：



$$Fe + 5CO \longrightarrow Fe(CO)_5$$

在 $Fe(CO)_5$ 配合物中，Fe 的氧化态为零，Fe 原子的价电子数($3d^64s^2$)是 8 个，它周围的 5 个配体 CO 提供的电子数(每个 CO 提供两个电子)是 10 个，加在一起满足 18 电子结构规则，是反磁性的。

金属羰基配合物的熔点和沸点一般比常见的相应金属化合物低，容易挥发，受热易分解为金属和 CO。利用金属羰基配合物的这些特性，可以制备纯度很高的金属。例如使 $Fe(CO)_5$ 的蒸气在 473K～523K 分解，可以得到含碳很低的纯铁粉：



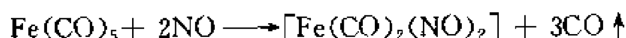
$$Fe(CO)_5 \longrightarrow Fe + 5CO\uparrow$$

这种铁粉可用于制造磁铁心和催化剂。

需要特别注意的是，羰基配合物有毒。假如吸入四羰基合镍，血红素便与 CO 化合，从而使血液把胶态镍带到全身器官。这种中毒是很难治愈的，所以制备羰基配合物时必须在与外界隔绝的容器中进行。

③$[Fe(CO)_2(NO)_2]$

铁的羰基配合物与一氧化氮作用，可以生成铁的羰基亚硝基配位化合物：



$$Fe(CO)_5 + 2NO \longrightarrow [Fe(CO)_2(NO)_2] + 3CO\uparrow$$

在二羰基二亚硝基合铁配合物中，Fe 的氧化数为－2。

6. 二茂铁

Fe 与 π 键配位体环戊二烯离子 $C_5H_5^-$ 可以生成环戊二烯基铁配合物，亦称为二茂铁。例如溴化环戊二烯镁与 $FeCl_2$ 在有机溶剂中反应即可得二茂铁：



$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl_2$$

二茂铁是一种夹心式结构的配合物。两个环 $C_5H_5^-$ 的平面是平行的，Fe^{2+} 离子夹在它们中间。图 18.5 表示环戊二烯 C_5H_6 的结构。图 18.6 表示 $C_5H_5^-$ 离子中的 σ 键骨架。在 $C_5H_5^-$ 离子中的每个碳原子上都有一个未参与 σ 键的电子，这些电子占据与环的平面垂直的 p 轨道上。5 个轨道肩并肩重叠形成离域的 π 轨道。

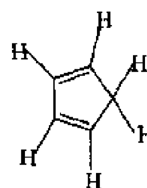


图 18.5 环戊二烯的结构

图 18.7 表示二茂铁的结构，Fe^{2+} 与 $C_5H_5^-$ 环之间的键是由 $C_5H_5^-$ 环的 π 轨道与 Fe 的空 d 轨道重叠形成的。

二茂铁为橙黄色固体，熔点为 446K，不溶于水，易溶于乙醚、苯、乙醇等有机溶剂中，373K 即升华，是典型的共价化合物。

二茂铁是燃烧油的添加剂，用以提高燃烧的效率和去烟，它还可作导弹和卫星的涂料及高温润滑剂等。

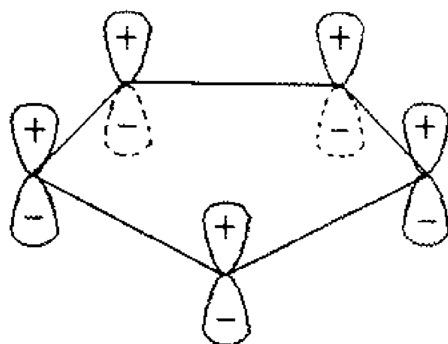


图 18.6 $C_5H_5^-$ 离子中的σ键骨架

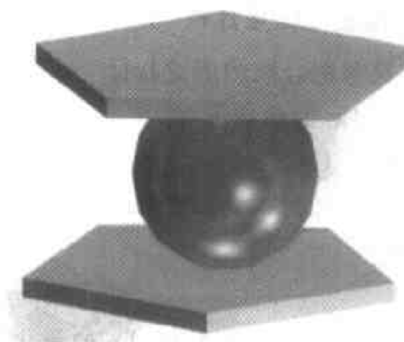


图 18.7 二茂铁

§18.3 钴

18.3.1 钴的发现简史

古代的希腊人和罗马人就已懂得利用钴的化合物制造有色玻璃，使之生成美丽的深蓝色。埃及人也曾利用钴的化合物做人工宝石的染色剂。我国唐代彩色瓷器上的蓝色也是利用钴的化合物着色的。这些事实说明古代劳动人民早已在利用含钴的化合物了，但古人不知其化学成分是什么。

16 世纪在欧洲，矿工们发现一种不知成分的蓝色矿石（即辉钴矿 CoAsS）有很神秘的性质，它能使玻璃染上蓝色。当时人们称它为 Kobalt，这一词在德文中是"妖魔"的意思。1735 年，瑞典化学家布朗德特(Brandt G.，1694～1768)从辉钴矿中还原出金属钴。他明确指出辉钴矿的蓝色是由于钴的存在，他认识到钴和铁相似，有磁性，但是和铋不同，铋不能使玻璃染上蓝色。他称从辉钴矿中还原出的这种金属为 Cobalt。英文 Cobalt 由德文的 Kobalt 而来，元素符号为 Co，中文译为钴。布朗德特的发现并没有立即得到当时欧洲化学家的承认，他们通过化学实验，详细地研究了钴和它的化合物，直到 18 世纪末，他们才证实了布朗德特的发现。

由钴的发现可以看出，化学已由实用阶段进入实验阶段；从远古自然哲学家们研究物质自然变化的现象，进入人为地变革物质的阶段；从古代劳动人民通过生产实践认识物质，进入了通过化学实验研究物质的阶段。化学家们的实验转变了炼金术士和炼丹方士们为了追求富贵和长寿进行的诡秘的炼金和炼丹操作，在他们自己的住宅里建立起化学实验室。化学家们通过实验，摒弃了燃素学说学者们和古药物学家们的唯心观点，在化学中进行了革命。

18.3.2 单质钴

钴在地壳中的含量为 0.0023%，占第 34 位。钴矿主要为砷化物、氧化物和硫化物。例如有辉钴矿 CoAsS、方钴矿 $CoAs_3$、钴土矿 $CoO \cdot 2MnO_2 \cdot 4H_2O$ 等。海底的锰结核中钴的储量也很大。

1. 钴的性质

钴是有金属光泽的银灰色金属，密度为 8.90g·cm^{-3}，熔点为 1 768K，沸点为 3 143K。钴具有铁磁性和延展性，在硬度、抗拉强度和机械加工性能等方面比铁优良。

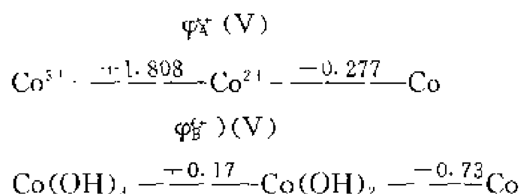


图 18.8 钴元素的电势图

从标准电极电势看，钴是个中等活泼的金属。其化学性质与铁、镍相似，主要表现在以下方面。

①Co 的主要氧化态是+2 和+3。常温下钴不与水和空气作用，高温下发生氧化作用。极细的粉末状钴在空气中会自燃。

②钴溶于稀酸，在发烟硝酸中由于生成一层氧化物薄膜而被钝化。钴会缓慢地被氢氟酸、氨水和氢氧化钠浸蚀。钴是两性金属。

③加热时，钴与氧、硫、氯、溴等发生剧烈反应，生成相应化合物。

④钴易生成配合物，钴在配合物中的配位数为 6，钴配合物的数量在金属中仅次于铂。

2. 钴的制备

①从砷钴矿中提取钴

将矿石与焦炭、石灰石在鼓风炉中熔炼，然后经过粉碎、浸取、除杂并氧化，钴以氢氧化高钴的形式沉淀出来，加热变成氧化物，再用木炭加热还原成为金属钴。

②从氧化钴矿中提取钴

将矿石与焦炭、助熔剂在电炉中熔炼，生成含钴合金，用 20%硫酸溶解，经除铁后以氢氧化高钴的形式沉淀出来。

3. 钴的用途

①钴产量的 80%用于生产各种合金。如钴、镍、锰、钼、钨合金具有很高的硬度，可作切削刀具或钻头。

②大量的钴用来生产永磁性和软磁性合金，钴与稀土元素的合金是一种强力的永磁性合金，如钐钴合金。

③人工放射性同位素钴-60 可替代 *X* 射线和镭，检查物体内部结构，探测物体内部的裂缝或异物，也用于化学、物理学、生物学研究，还可用于治疗癌症。

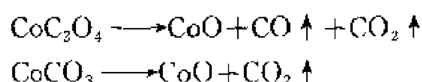
④维生素 B_{12}是一种 Co 的配位化合物，用于治疗恶性贫血病。

18.3.3 钴(Ⅱ)的化合物

钴(Ⅱ)的化合物主要有以下几种。

1. 氧化钴

氧化态为+2 的氧化钴 CoO 是灰绿色固体，它是在隔绝空气的条件下，加热钴(Ⅱ)的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐分解而制得的：

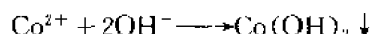


$$CoC_2O_4 \longrightarrow CoO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$
$$CoCO_3 \longrightarrow CoO + CO_2\uparrow$$

CoO 是碱性氧化物，能溶于酸性溶液中，一般不溶于水或碱性溶液中。

2. 氢氧化钴

向钴(Ⅱ)盐的水溶液中加入碱,可以得到氢氧化钴 $Co(OH)_2$ 的粉红色沉淀:



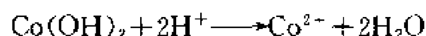
$$Co^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Co(OH)_2 \downarrow$$

在碱性介质中 Co^{2+} 不稳定,能缓慢地被空气中的氧氧化成棕褐色的氢氧化高钴 $Co(OH)_3$ 沉淀:

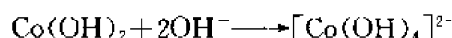


$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Co(OH)_3 \downarrow$$

$Co(OH)_2$ 的两性比较显著,既能溶于酸生成钴(Ⅱ)盐,也可溶于过量的浓碱形成 $[Co(OH)_4]^{2-}$ 离子:



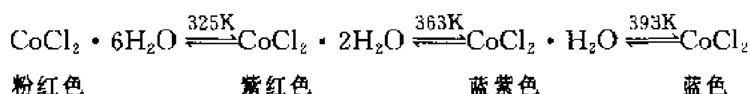
$$Co(OH)_2 + 2H^+ \longrightarrow Co^{2+} + 2H_2O$$



$$Co(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Co(OH)_4]^{2-}$$

3. 氯化钴

氯化钴分子中因所含结晶水数目的不同而显示出不同的颜色:



$$CoCl_2 \cdot 6H_2O \underset{}{\overset{325K}{\rightleftharpoons}} CoCl_2 \cdot 2H_2O \overset{363K}{\rightleftharpoons} CoCl_2 \cdot H_2O \overset{393K}{\rightleftharpoons} CoCl_2$$

粉红色　　　紫红色　　　蓝紫色　　　蓝色

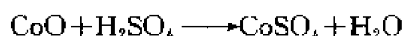
蓝色的无水 $CoCl_2$ 在空气中吸湿变为粉红色,因此氯化钴在变色硅胶干燥剂中用作指示剂来表示硅胶的吸湿情况。当干燥硅胶吸水后,逐渐由蓝色变为粉红色。再生时,可在烘箱中受热,失水后由粉红色变为蓝色,可重复使用。

从 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 受热失水的反应可以看出,Co^{2+} 离子的水解性能较弱,和 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 不同,在加热的过程中,它只是逐渐脱水,而不发生水解现象。

氯化钴主要用于电解金属钴、制备钴的化合物,此外还用于制造氨的吸收剂、防毒面具、肥料添加剂和显隐墨水等。

4. 硫酸钴

与铁和镍一样,氧化钴 CoO 或碳酸钴 $CoCO_3$ 溶于稀硫酸中,也能生成含 7 个结晶水的硫酸盐晶体。



$$CoO + H_2SO_4 \longrightarrow CoSO_4 + H_2O$$



$$CoCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CoSO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

铁:	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	浅绿色
钴:	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	红色
镍:	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	绿色

铁、钴、镍的硫酸盐都能与碱金属或铵的硫酸盐形成复盐,例如:

$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$	硫酸亚铁铵
$(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$	硫酸钴铵
$(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$	硫酸镍铵

18.3.4 钴(Ⅲ)的化合物

钴(Ⅲ)的简单化合物只能存在于固态,溶于水则迅速分解为钴(Ⅱ)的化合物。这是因为在酸性溶液中,Co^{3+} 是个氧化剂:

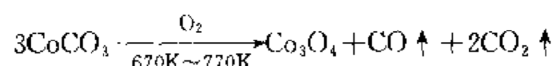


$$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} \qquad \varphi_A^\ominus = +1.808V$$

下面对钴(Ⅲ)的简单化合物做一简介。

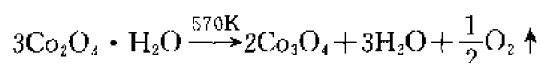
1. 氧化高钴

在空气中加热钴(Ⅱ)的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐，空气中的氧能把钴(Ⅱ)氧化成钴(Ⅲ)：



$$3CoCO_3 \xrightarrow[670K\sim770K]{O_2} Co_3O_4 + CO\uparrow + 2CO_2\uparrow$$

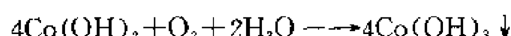
Co_3O_4 是 CoO 和氧化高钴 Co_2O_3 的混合物，纯的无水 Co_2O_3 还没得到过，只知有其一水合物 $Co_2O_3 \cdot H_2O$，它在 570K 分解为 Co_3O_4，同时失去水并放出氧气：



$$3Co_2O_3 \cdot H_2O \xrightarrow{570K} 2Co_3O_4 + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2\uparrow$$

2. 氢氧化高钴

$Co(OH)_2$ 在空气中能缓慢地被氧化成棕褐色的氢氧化高钴 $Co(OH)_3$ 沉淀：

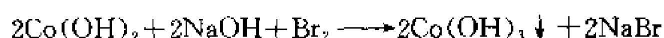


$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Co(OH)_3\downarrow$$

如果加入强氧化剂，如 Cl_2、Br_2、NaOCl 等，则可使反应迅速进行：

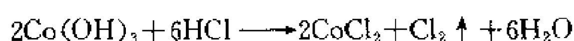


$$2Co(OH)_2 + NaOCl + H_2O \longrightarrow 2Co(OH)_3\downarrow + NaCl$$



$$2Co(OH)_2 + 2NaOH + Br_2 \longrightarrow 2Co(OH)_3\downarrow + 2NaBr$$

$Co(OH)_3$ 是个氧化剂，与盐酸反应时能把 Cl^- 氧化成氯气：



$$2Co(OH)_3 + 6HCl \longrightarrow 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O$$

18.3.5 铁、钴、镍(Ⅱ)与(Ⅲ)化合物性质的比较

1. 铁、钴、镍的氧化物

铁、钴、镍的氧化物性质比较见表 18.3。

表 18.3 铁、钴、镍的氧化物性质比较

氧化数	氧化物		
+2	FeO 黑色	CoO 灰绿色	NiO 暗绿色
+3	Fe_2O_3 砖红色	Co_2O_3 黑色	Ni_2O_3 黑色

高氧化态氧化能力增强、稳定性降低 →

①铁、钴、镍+2 与+3 氧化数的氧化物均属于碱性氧化物，易溶于酸，一般不溶于水或碱性溶液中。

②低氧化数氧化物的碱性比高氧化数氧化物的碱性强。

③铁、钴、镍+3 氧化数的氧化物都具有较强的氧化性，按 Fe→Co→Ni 的顺序，它们的氧化能力增强，但稳定性降低。

2. 铁、钴、镍的氢氧化物

铁、钴、镍的氢氧化物性质比较见表 18.4。

表 18.4 铁、钴、镍的氢氧化物性质比较

氧化数	氢氧化物		
+2	$Fe(OH)_2$ 白色	$Co(OH)_2$ 粉红色	$Ni(OH)_2$ 绿色
+3	$Fe(OH)_3$ 棕红色	$Co(OH)_3$ 棕褐色	$Ni(OH)_3$ 黑色

→ 高氧化态氧化能力增强，稳定性降低

← 低氧化态还原能力增强，稳定性降低

①铁、钴、镍+2与+3氧化数的氢氧化物均难溶于水。

②低氧化数的氢氧化物具有还原性，按 Fe→Co→Ni 的顺序，还原能力依次降低。例如空气中的氧就能把 $Co(OH)_2$ 氧化成 $Co(OH)_3$，而 $Ni(OH)_2$ 最稳定，根本不能被空气中的氧所氧化：

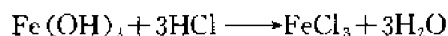


$$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$



$$4Co(OH)_2+O_2+2H_2O \longrightarrow 4Co(OH)_3$$

③高氧化数的氢氧化物具有氧化性，按 Fe→Co→Ni 的顺序，氧化能力依次增强。例如 $Fe(OH)_3$ 与盐酸反应，仅发生中和反应，而 $Co(OH)_3$ 和 $Ni(OH)_3$ 都是强氧化剂，它们与盐酸反应时，能把 Cl^- 氧化成氯气：



$$Fe(OH)_3+3HCl \longrightarrow FeCl_3+3H_2O$$



$$2Co(OH)_3+6HCl \longrightarrow 2CoCl_2+Cl_2\uparrow+6H_2O$$



$$2Ni(OH)_3+6HCl \longrightarrow 2NiCl_2+Cl_2\uparrow+6H_2O$$

3. 铁、钴、镍的盐

①氧化数为+2的盐

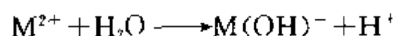
铁、钴、镍的+2氧化数的盐，在性质上有许多相似之处(见表 18.5)：

表 18.5 铁、钴、镍的+2氧化数的盐

M^{2+}水合离子	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 浅绿色	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 粉红色	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 亮绿色
M^{2+}无水盐	Fe^{2+} 白色	Co^{2+} 蓝色	Ni^{2+} 黄色

(a)它们的+2价水合离子或无水盐都显有一定的颜色，这与它们的 M^{2+} 离子具有不成对的 d 电子有关。

(b)它们的硝酸盐、硫酸盐、氯化物和高氯酸盐等易溶于水，在水中有微弱的水解而使溶液显酸性：



$$M^{2+}+H_2O \longrightarrow M(OH)^-+H^+$$

它们的碳酸盐、磷酸盐、硫化物等弱酸盐都难溶于水。

(c)它们的可溶性盐从溶液中析出时，常常带有相同数目的结晶水。例如：



$$M(\text{Ⅱ})SO_4\cdot 7H_2O \quad (M=Fe、Co、Ni)$$



$$M(\text{Ⅱ})(NO_3)_2\cdot 6H_2O \quad (M=Fe、Co、Ni)$$

(d)它们的硫酸盐都能与碱金属或铵的硫酸盐形成复盐。例如：

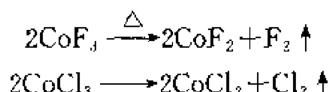


$$(NH_4)_2SO_4 \cdot MSO_4 \cdot 6H_2O \qquad (M=Fe、Co、Ni)$$

②氧化数为+3的盐

铁、钴、镍中只有铁和钴才有氧化数为+3的盐，由于镍(Ⅲ)的氧化性更强，故类似的镍(Ⅲ)盐尚未找到。钴(Ⅲ)的盐只能存在于固态，溶于水则迅速分解成钴(Ⅱ)盐。例如 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 是稳定的，而 $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 不仅在溶液中不稳定，而且在固体状态也不稳定，它会分解成 $CoSO_4$ 和 O_2。

再如，FeF_3、$FeCl_3$、$FeBr_3$ 都是稳定化合物，而 CoF_3 受热即分解，$CoCl_3$ 在室温和有水时也发生分解：



$$2CoF_3 \xrightarrow{\triangle} 2CoF_2 + F_2\uparrow$$

$$2CoCl_3 \longrightarrow 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow$$

而镍(Ⅲ)的氟化物、氯化物尚未制得。高氧化数的钴盐和镍盐都是强氧化剂，它们的氧化能力按 Fe、Co、Ni 的顺序增强，而其稳定性则按此顺序降低。

18.3.6 钴的配位化合物

铁、钴、镍是很好的配位化合物形成体，其中以钴最为典型。钴的配位化合物为数众多，我们仅简单介绍以下几种。

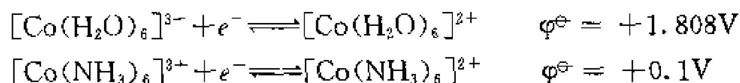
1. 氨配合物

①钴氨配合物的性质

在讲钴盐的性质时，我们曾经说过，Co^{3+} 离子氧化性很强，不稳定，在酸性溶液中容易还原成 Co^{2+} 离子，所以钴盐在溶液中都是以 Co^{2+} 离子形式存在。

但当 Co^{2+} 离子与氨水生成可溶性的 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 氨合配离子后，它们的稳定性发生了变化，$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 变得不稳定了，很容易被氧化成稳定的 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 氨合配离子。为什么 Co^{2+} 与 Co^{3+} 在生成配合离子前后的稳定性会如此不同呢？我们从以下三方面来说明。

(a)标准电极电势的变化

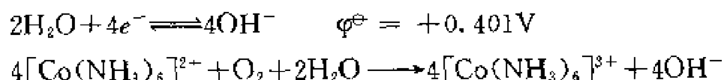


$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{2+} \qquad \varphi^\ominus = +1.808V$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+} \qquad \varphi^\ominus = +0.1V$$

我们知道配位化合物电对的标准电极电势值的大小与配位体有很大关系，改变配位体可以改变电对的标准电极电势。

当 Co^{2+} 的配位体由水分子变为氨分子时，Co^{3+}/Co^{2+} 配合物电对的标准电极电势发生了很大的变化，由 +1.808V 明显下降为 +0.1V，这说明 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 的还原性比 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 强，不稳定，易被氧化。而 Co^{3+} 离子由于形成氨合配离子 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 而变得相当稳定，不易被还原，以致于空气中的氧就能把 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 氧化成 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$：

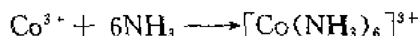


$$2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \qquad \varphi^\ominus = +0.401V$$

$$4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$$

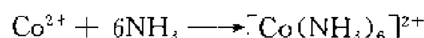
(b)配离子的稳定性

标准电极电势值的变化从氧化-还原稳定性的角度说明了 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 比 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 稳定。现在我们再比较一下 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 与 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 的配合-解离稳定性的大小：



$$Co^{3+} + 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

$$K_{稳}=\frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co^{3+}][NH_3]^6}=1.6\times10^{35}$$



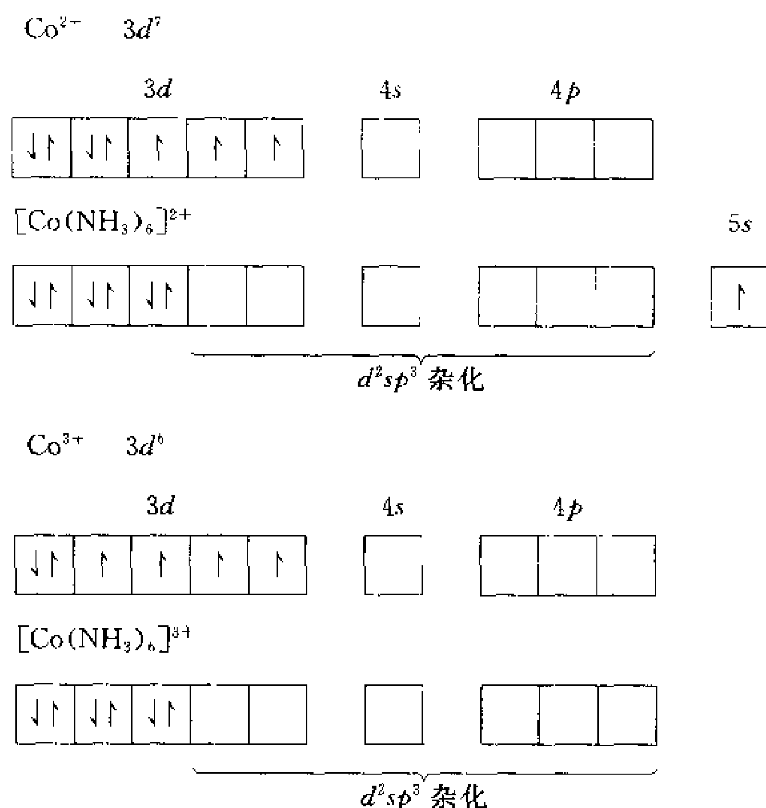
$$Co^{2+}+6NH_3\longrightarrow[Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$$K'_{稳}=\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co^{2+}][NH_3]^6}=1.28\times10^5$$

$K_{稳}\gg K'_{稳}$，从配合-解离的角度来看，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$也比$[Co(NH_3)_6]^{2+}$稳定得多。

(c)配离子的结构

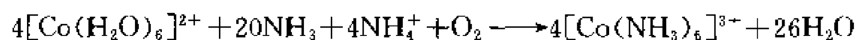
在$[Co(NH_3)_6]^{2+}$和$[Co(NH_3)_6]^{3+}$中，Co^{2+}与Co^{3+}离子均采取d^2sp^3杂化态，磁矩的测量证明，在$[Co(NH_3)_6]^{2+}$中仍然有一个成单电子，这个$3d$电子只能被激发到$5s$能级上去，因此这个电子很不稳定，容易失去，所以$[Co(NH_3)_6]^{2+}$不稳定，具有还原性，容易被氧化成$[Co(NH_3)_6]^{3+}$。在$[Co(NH_3)_6]^{3+}$分子中已没有未成对的电子，这也说明了为什么$[Co(NH_3)_6]^{3+}$比$[Co(NH_3)_6]^{2+}$稳定。



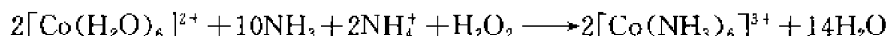
Co^{2+}的所有配合物均是不稳定的，还原性较强，易被氧化成Co^{3+}的配合物。

②钴氨配合物

在$CoCl_2$、NH_3水和NH_4Cl的溶液中通入空气或加入过氧化氢，用活性炭作催化剂，从溶液中就可以分离出三氯化六氨合钴(Ⅲ)$[Co(NH_3)_6]Cl_3$的橙黄色晶体：



$$4[Co(H_2O)_6]^{2+}+20NH_3+4NH_4^++O_2\longrightarrow4[Co(NH_3)_6]^{3+}+26H_2O$$

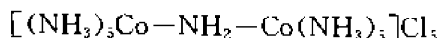


$$2[Co(H_2O)_6]^{2+}+10NH_3+2NH_4^++H_2O_2\longrightarrow2[Co(NH_3)_6]^{3+}+14H_2O$$

③多核钴氨配合物

Co^{3+}除了能生成单核钴氨配合物以外，还能形成许多多核钴氨配合物。在多核钴氨配合物中，羟基OH^-、氨基NH_2^-、亚氨基NH^{2-}、过氧离子O_2^{2-}、超氧离子O_2^-等起着桥联的作用，把

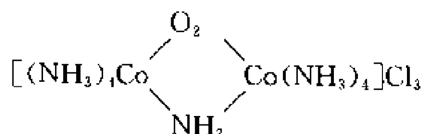
两个 Co^{3+} 离子连接起来。例如：



$$[(NH_3)_5Co-NH_2-Co(NH_3)_5]Cl_5$$



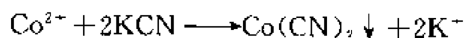
$$[(NH_3)_5Co-(OH)_5-Co(NH_3)_5]Cl_5$$



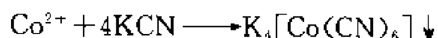
$$[(NH_3)_4Co\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{NH_2}Co(NH_3)_4]Cl_3$$

2. 氰配合物

在 Co^{2+} 盐溶液中加入氰化钾 KCN，就会出现红色的氰化钴 $Co(CN)_2$ 沉淀。把 $Co(CN)_2$ 溶于过量的 KCN 溶液中，就会析出紫红色的 $K_4[Co(CN)_6]$ 晶体：



$$Co^{2+}+2KCN \longrightarrow Co(CN)_2\downarrow +2K^+$$



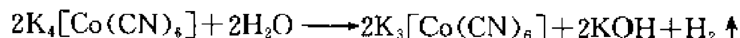
$$Co^{2+}+4KCN \longrightarrow K_4[Co(CN)_6]\downarrow$$

$[Co(CN)_6]^{4-}$ 配离子比 $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 更不稳定，是一个相当强的还原剂：



$$[Co(CN)_6]^{3-}+e^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-} \qquad \varphi^\ominus = -0.83V$$

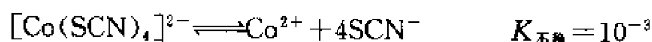
而 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 则比 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 要稳定得多。把 $[Co(CN)_6]^{4-}$ 的溶液稍稍加热，它就会使 H^+ 还原产生氢气：



$$2K_4[Co(CN)_6]+2H_2O \longrightarrow 2K_3[Co(CN)_6]+2KOH+H_2\uparrow$$

3. 硫氰配合物

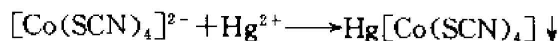
向 Co^{2+} 盐溶液中加入硫氰化钾 KSCN 或硫氰化铵 NH_4SCN，可以生成蓝色的 $[Co(SCN)_4]^{2-}$ 配离子，它在水溶液中不稳定，易解离成简单离子：



$$[Co(SCN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Co^{2+}+4SCN^- \qquad K_{不稳}=10^{-3}$$

$[Co(SCN)_4]^{2-}$ 可溶于丙酮或戊醇中，在有机溶剂中比较稳定，可用于比色分析。

$[Co(SCN)_4]^{2-}$ 与 Hg^{2+} 作用，可生成 $Hg[Co(SCN)_4]$ 沉淀：

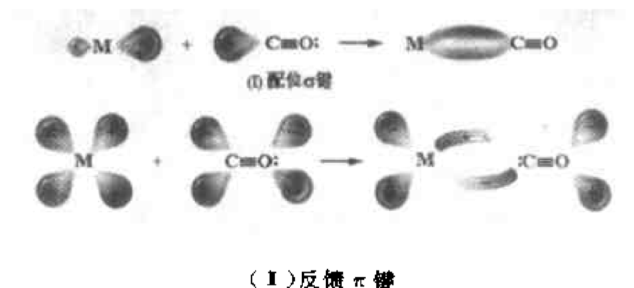


$$[Co(SCN)_4]^{2-}+Hg^{2+} \longrightarrow Hg[Co(SCN)_4]\downarrow$$

4. 羰基配合物

①羰基配合物的成键特征

在金属羰基配合物中，金属原子处于低的正氧化态、零氧化态、甚至负的氧化态。CO 作为配体有一种能够稳定金属原子低氧化态的特征。CO 的这种性质与它的结构有密切关系。它不仅有可以向金属原子配位形成 σ 配位键的孤电子对，而且还有空的反键 π 轨道，可以从富有电子的金属原子接受电子而生成 π 键。这种由金属原子单方面提供电子到配体的空轨道上形成的 π 键称为反馈 π 键(见图 18.9)。



(Ⅰ)反馈 π 键

图 18.9 羰基配合物的成键特征

这种反馈 π 键的形成减少了由于生成了 σ 配位键而引起的中心金属原子上过多的负电荷积累，从而促进了 σ 配位键的形成。它们相辅相成，互相促进，其结果比单独形成一种键时强得多，从而增强了配合物的稳定性。

②$[Co(CO)_4]^-$

在四羰基合钴酸根$[Co(CO)_4]^-$配离子中，Co 的氧化数为－1，呈四面体构型。

③$[Co(CO)_3NO]$

钴的羰基配合物与一氧化氮作用可以生成钴的羰基亚硝基配合物：



$$Co_2(CO)_8+2NO \longrightarrow 2[Co(CO)_3NO]+2CO\uparrow$$

在三羰基一亚硝基合钴配合物中，Co 的氧化数为－1。

NO 的电子排布是

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$$

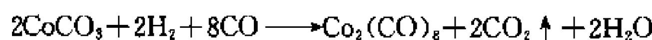
CO 的电子排布是

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_z}^*)^1$$

NO 与 CO 相比，NO 比 CO 多了一个反键电子，因此在配合物$[Co(CO)_3NO]$中的亚硝基是三电子配位体。可以认为，NO 反键轨道中的这个电子首先由亚硝基转移向金属，使金属在形式上带负电荷，而亚硝基在形式上变为 NO^+ 离子。NO^+ 离子与 CO 是等电子体，因而是等电子配位体。

④$Co_2(CO)_8$

八羰基合二钴 $Co_2(CO)_8$ 是黄色晶体，它的制备方法是在 393K～473K 和 250～300 个标准压力的条件下，用碳酸钴在氢气氛中同一氧化碳作用：



$$2CoCO_3+2H_2+8CO \longrightarrow Co_2(CO)_8+2CO_2\uparrow+2H_2O$$

在 $Co_2(CO)_8$ 中，Co 的氧化态为零。Co 与 Co 之间存在金属-金属键。$Co_2(CO)_8$ 的两种异构体如图 18.10 所示。

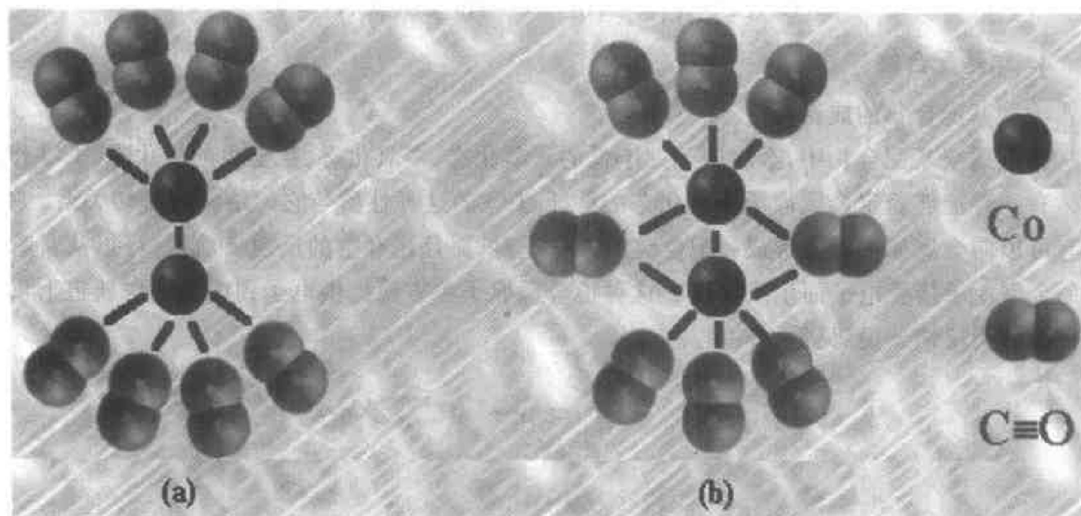


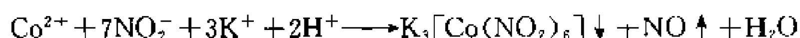
图 18.10　$Co_2(CO)_8$ 的两种异构体

在图 18.10(b)异构体中存在着两个成桥的 CO 基团。在晶体或低温下的溶液里，图 18.10(a)的结构占主导地位。

5. 硝酸或亚硝酸配合物

Co^{2+} 与配位体硝酸根 NO_3^- 能形成化学式为$[Co(NO_3)_4]^{2-}$的配离子，其中 Co^{2-} 配位数为 8，NO_3 起双齿配体的作用。

Co^{2+}盐的溶液以少量醋酸酸化后，加入过量的亚硝酸钾 KNO_2，加热后就会析出六亚硝酸合钴(Ⅲ)酸钾 $K_3[Co(NO_2)_6]$的黄色沉淀：



$$Co^{2+}+7NO_2^-+3K^++2H^+\longrightarrow K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow+NO\uparrow+H_2O$$

6. 钴配合物的异构现象

钴配合物的数目众多，原因之一是由于存在许多同分异构现象。例如：

①键合异构

例如化学式为$[CoNO_2(NH_3)_5]Cl_2$ 的配合物有两种键合异构体。一种是红色的$[(ONO)Co(NH_3)_5]Cl_2$，NO_2^- 基以 O 与 Co 成键；另一种是黄棕色的$[(NO_2)Co(NH_3)_5]Cl_2$，NO^- 基以 N 与 Co 成键，参见图 18.11。

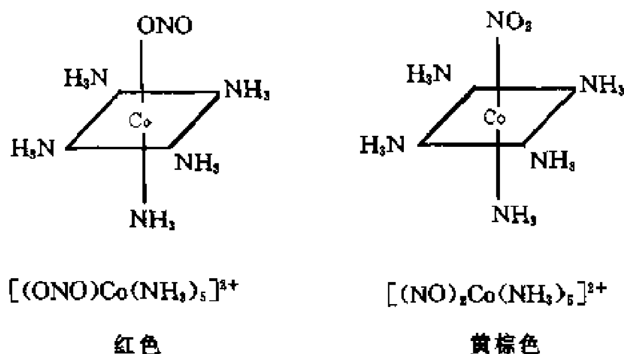


图 18.11 $[CoNO_2(NH_3)_5]Cl_2$ 的两种键合异构体

②配位异构

例如化学式为$[Co_2(OH)_2Cl_2(NH_3)_6]^{2+}$的配离子，存在两种配位异构现象，参见图 18.12。

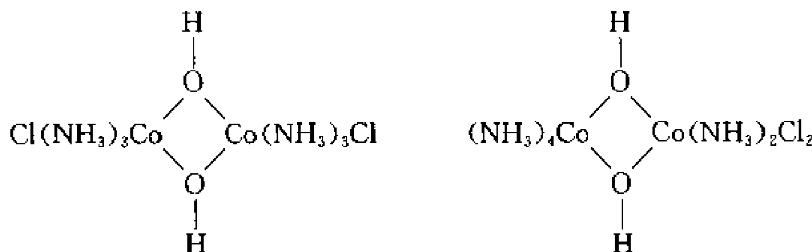
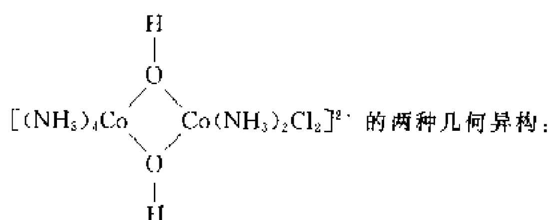


图 18.12 $[Co_2(OH)_2Cl_2(NH_3)_6]^{2-}$的两种配位异构体

③几何异构

例如化学式为$[Co_2(OH)_2Cl_2(NH_3)_6]^{2+}$的配离子，在它的一种配位异构体中还存在有两种几何异构体，参见图 18.13。



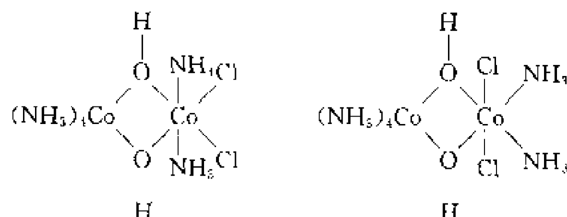
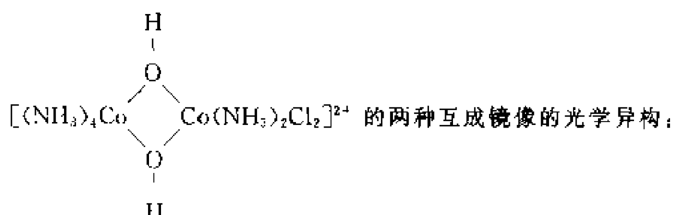


图 18.13 $[Co_2(OH)_2Cl_2(NH_3)_6]^{2+}$ 的两种几何异构体

④光学异构

例如化学式为$[Co_2(OH)_2Cl_2(NH_3)_6]^{2+}$的配离子，在它的一种配位异构体中还存在有两种互成镜像的光学异构体，参见图 18.14。



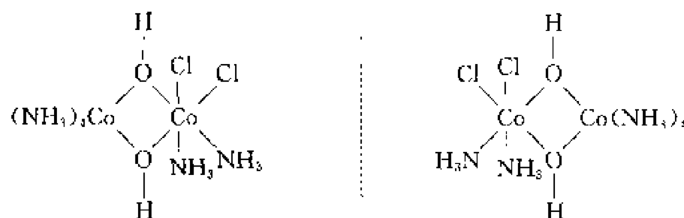


图 18.14 $[Co_2(OH)_2Cl_2(NH_3)_6]^{2+}$ 的两种光学异构体

§18.4 镍

18.4.1 镍的发现简史

人类认识和应用镍的年代已很悠久。镍在我国应用最早，早在公元前 3 世纪，我国人民就将镍的矿石加人铜中，炼成合金——白铜，用于铸造货币。

17 世纪末，德国采矿工人发现一种红棕色矿石，其表面常常带有绿色的斑点，将其放人制玻璃的原料中，可以将玻璃染成绿色。当时把这种矿物误认为铜矿，冶金学家们多次试图从中炼出铜，但都失败了。采矿工人称它为“尼克尔铜”(Kupper-nickel)，Kupper 在德语中意思是铜，nickel 的意思是骗人的小鬼，因此尼克尔铜可以译成假铜。直到 1751 年，瑞典矿物学家和

化学家克隆斯塔特(Cronstedt A. F.,1722～1765)研究了这个矿物,他经过大量的实验后,从尼克尔铜中分离出一种白色金属,并将其命名为Nickel。这也就是镍的拉丁名称Niccolum一词的来源。我国根据这一词的第一音节音译成"镍",元素符号为Ni。现在我们知道尼克尔铜就是镍的砷化物矿石,其表面上的绿色斑点就是碳酸镍。

在1943年4月出版的美国《化学教育杂志》中刊出了一篇摘自国际制镍公司发表的有关文章,标题是《神秘的白铜(Paktong)》,全文共三段:

"距今三百年前的一天,一艘巨大的饱经风浪袭击的去东印度做生意的商船摇摆而缓慢地驶近泰晤士河,船头指向码头。又回家了!一年前,它出航离开伦敦,去寻找远东。现在它驶回来了,运载着茶叶、丝绸和香料等货物。另外还有一种新的——在欧洲从来没有人见过的精致的金属物件。

它们是用同一种金属制造的。这种金属发光,具有纯银的柔和光泽,但是它们不是银,而是一种坚硬的金属。中国人称它为白铜(Paktong)。他们谨慎地保守着如何制造它的秘密。

当这个奇异的金属传播以后,欧洲的金属工人一代一代试图仿制白铜,他们连每次失败的原因也没有找到。一直到18世纪中叶,一位瑞典的科学家鉴定了一种新金属,并为另一位科学家所承认,它就是制造白铜的神秘合金的金属。它就是矿工们在萨克森(Saxony)发现的并咒骂它是假铜的那种金属。

上述这些话正好可作为镍的发现史的结论。

18.4.2 单质镍

镍是一种相当丰富的元素,在地壳中的含量为0.018%,居第23位,其含量大于铜、锌、铅三者的总和。重要的镍矿有:镍黄铁矿$[(Ni,Fe)_xS_y]$、硅镁镍矿$[(Ni、Mg)SiO_3 \cdot nH_2O]$、针镍矿或黄镍矿(NiS)、红镍矿(NiAs)、褐铁矿$[(Ni、Fe)O(OH)_n \cdot H_2O]$等。

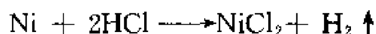
1. 物理性质

镍是银白色金属,熔点为1 726K,沸点为3 005K,密度为$8.902g \cdot cm^{-3}$。镍比铁硬而坚韧,有铁磁性和延展性,能导电和导热。

2. 化学性质

镍的化学性质与铁、钴相似,在常温下与水和空气不起作用,能抗碱性腐蚀。

镍易溶于稀的无机酸中,并放出氢气:



$$Ni + 2HCl \longrightarrow NiCl_2 + H_2 \uparrow$$

与铁相似,镍在浓硝酸里呈现"钝态"。但镍在碱性溶液中的稳定性比铁高。

细粉末状的金属镍加热可以吸收相当量的氢气。加热时镍能与氧、硫、氯、溴等非金属剧烈反应,生成相应的化合物。

3. 制备方法

工业上由矿石中回收和提纯镍的方法主要有三种。

①电解冶金法

将富集镍的硫化物矿石焙烧成氧化物,经火法还原,得到金属镍并铸成镍阳极,经电解,在阴极得到高纯度的镍。

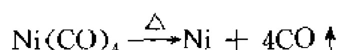
②化学还原法

将镍的氧化物矿石经过化学浸出,分离共存元素,得到较纯的氧化镍,然后用氢气在一定

的压力和温度下还原氧化镍，便得到金属镍。

③羰基化法

将镍的硫化物矿与CO反应，生成挥发性的四羰基合镍 $Ni(CO)_4$，$Ni(CO)_4$ 经过加热分解成CO和镍，所得产物纯度高，不含钴。



$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{\triangle} Ni + 4CO\uparrow$$

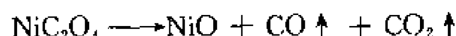
4. 毒性与应用

金属镍毒性不大，但镍的化合物均有毒，应尽量避免摄入。挥发性的羰基镍的毒性比CO大。

18.4.3 镍(Ⅱ)的化合物

1. 氧化镍

在隔绝空气的条件下，加热镍(Ⅱ)的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐，使其分解，就能得到暗绿色的氧化镍：

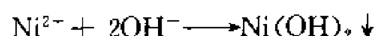


$$NiC_2O_4 \longrightarrow NiO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

NiO也称为一氧化镍，是碱性氧化物，能溶于酸性溶液中，但不溶于水或碱性溶液中。

2. 氢氧化镍

向镍(Ⅱ)盐的水溶液中加入碱，可以得到绿色的氢氧化镍沉淀：



$$Ni^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$

氢氧化镍很稳定，不会被空气中的氧所氧化。

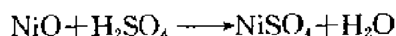
3. 硫酸镍

硫酸镍是含有7个结晶水的绿色晶体 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$，硫酸镍能与碱金属或铵的硫酸盐形成复盐，如 $(NH_4)Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$。硫酸镍大量用于电镀、催化剂和纺织品染色。

硫酸镍的制备是利用金属镍与硫酸和硝酸的反应，或将氧化镍、碳酸镍溶于稀硫酸中来制备的：



$$2Ni + 2H_2SO_4 + 2HNO_3 \longrightarrow 2NiSO_4 + NO_2\uparrow + NO\uparrow + 3H_2O$$



$$NiO + H_2SO_4 \longrightarrow NiSO_4 + H_2O$$



$$NiCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NiSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

4. 卤化镍

无水卤化镍的颜色随F、Cl、Br、I的顺序而加深，它们均是由金属镍与相应的卤素作用而制备的。

表18.6 无水卤化镍的颜色

名　称	NiF_2	$NiCl_2$	$NiBr_2$	NiI_2
颜　色	淡　黄	黄　褐	暗　褐	黑

在一般条件下，卤化镍是由氧化镍、氢氧化镍或碳酸镍与相应的氢卤酸作用制备的，均含6个分子的结晶水，且均为绿色晶体。灼烧失水便生成无水卤化物。

无水卤化镍在空气中易潮解，易溶于水、氨水和乙醇等有机溶剂中。$NiCl_2$ 在有机溶剂中

的溶解度通常比 $CoCl_2$ 小，这个差异被用来分离镍和钴的氯化物。

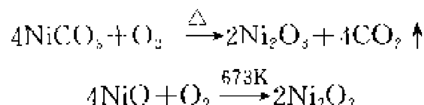
$NiCl_2$ 可以用来制镍催化剂、镀镍，可用于气体面具中吸收氨气，也可做试剂。

18.4.4 镍(Ⅲ)的化合物

镍主要呈现+2 氧化数，它的+3 氧化数化合物较少见。+3 氧化数的镍的化合物都是强氧化剂。关于+3 氧化数的镍化合物在此主要介绍两种。

1. 氧化高镍

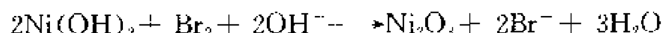
在空气中加热分解镍(Ⅱ)的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐，或于 673K 加热 NiO，均可以生成黑色的氧化高镍，也称为三氧化二镍：



$$4NiCO_3+O_2 \xrightarrow{\triangle} 2Ni_2O_3+4CO_2\uparrow$$

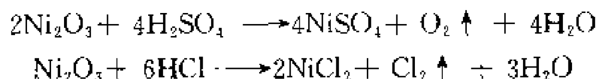
$$4NiO+O_2 \xrightarrow{673K} 2Ni_2O_3$$

在碱性溶液中用 Br_2 氧化 $Ni(OH)_2$，也可以得到黑色的 $Ni_2O_3 \cdot 2H_2O$ 固体：



$$2Ni(OH)_2+Br_2+2OH^- \longrightarrow Ni_2O_3+2Br^-+3H_2O$$

Ni_2O_3 不溶于水，但可溶于硫酸或硝酸并放出氧气；溶于盐酸并放出氯气。Ni_2O_3 也可溶于氨水。

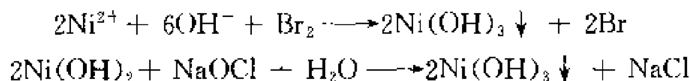


$$2Ni_2O_3+4H_2SO_4 \longrightarrow 4NiSO_4+O_2\uparrow+4H_2O$$

$$Ni_2O_3+6HCl \longrightarrow 2NiCl_2+Cl_2\uparrow+3H_2O$$

2. 氢氧化高镍

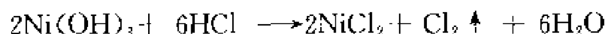
向镍(Ⅱ)盐的碱性溶液中加入强氧化剂(如 NaOCl、Br_2 等)，或用强氧化剂氧化 $Ni(OH)_2$，都可以得到黑色的氢氧化高镍 $Ni(OH)_3$ 沉淀：



$$2Ni^{2+}+6OH^-+Br_2 \longrightarrow 2Ni(OH)_3\downarrow+2Br^-$$

$$2Ni(OH)_2+NaOCl+H_2O \longrightarrow 2Ni(OH)_3\downarrow+NaCl$$

$Ni(OH)_3$ 是强氧化剂，与盐酸反应，能将氯离子氧化成氯气：



$$2Ni(OH)_3+6HCl \longrightarrow 2NiCl_2+Cl_2\uparrow+6H_2O$$

18.4.5 铁、钴、镍(Ⅱ)与镍(Ⅲ)化合物性质的比较

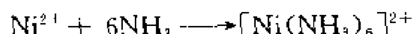
参见“钴”的有关部分。

18.4.6 镍的配位化合物

镍也能形成许多配位化合物，主要包括以下几种：

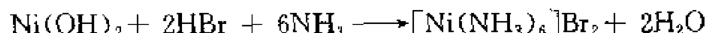
1. 氨配位化合物

向镍(Ⅱ)盐的溶液中加入过量的氨水，可以生成稳定的蓝色$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$配离子：



$$Ni^{2+}+6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$

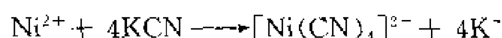
将 $Ni(OH)_2$ 溶于 HBr 中并加入过量的氨水，就会沉淀出紫色的$[Ni(NH_3)_6]Br_2$(溴化六氨合镍)：



$$Ni(OH)_2+2HBr+6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]Br_2+2H_2O$$

2. 氰配位化合物

向镍(Ⅱ)盐的溶液中加入过量的氰化钾，可以生成稳定的$[Ni(CN)_4]^{2-}$配阴离子：



$$Ni^{2+} + 4KCN \longrightarrow [Ni(CN)_4]^{2-} + 4K^+$$

这个配阴离子的钠盐 $Na_2[Ni(CN)_4]\cdot 3H_2O$（四氰合镍（Ⅱ）酸钠）是黄色的，它的钾盐 $K_2[Ni(CN)_4]\cdot H_2O$（四氰合镍（Ⅱ）酸钾）是橙色的。

在 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 配阴离子中，Ni^{2+} 离子采取 dsp^2 杂化轨道以容纳配体的电子，空间构型为平面正方形，Ni^+ 居中。

3. 螯合物

Ni^{2+} 离子与多价的配位体能形成螯合物。例如：Ni^{2+} 与丁二酮肟在稀氨水溶液中能生成螯合物二丁二酮肟合镍（Ⅱ）。这是一种鲜红色的沉淀（图 18.15），这个反应是检验 Ni^{2+} 离子的特征反应。

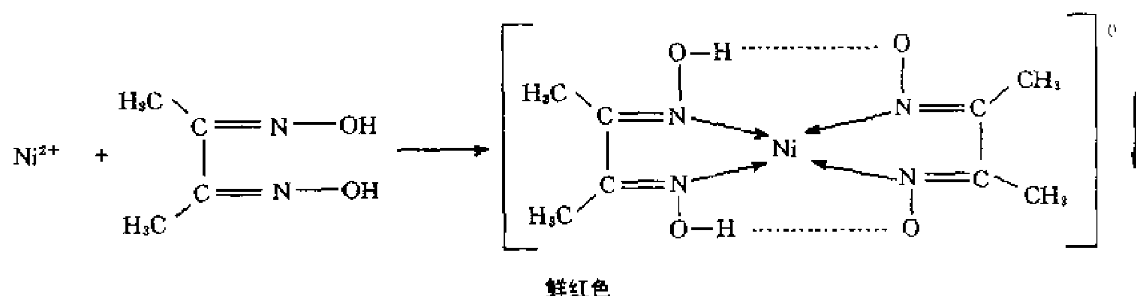


图 18.15 Ni^{2+} 与丁二酮肟生成二丁二酮肟合镍（Ⅱ）

在二丁二酮肟合镍（Ⅱ）中，Ni^{2+} 离子与配位的 4 个氮原子形成平面正方形的结构。

从 Ni^{2+} 与氨气和乙二胺生成配合物的稳定常数看，有 3 个螯环的 $[Ni(en)_3]^{2+}$ 的稳定常数差不多是没有环的 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 的 10^{10} 倍。这说明螯合物的稳定性比普通配合物的稳定性要大得多。



$$Ni^{2+} + 3en \longrightarrow [Ni(en)_3]^{2+} \quad (\text{en 代表乙二胺}) \quad \lg K_{稳} = 18.28$$



$$Ni^{2+} + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} \quad \lg K_{稳} = 8.61$$

4. 羰基配位化合物

①羰基配合物的成键特征

参见元素钴的相应内容。

② $Ni(CO)_4$

在 CO 气流中轻微地加热镍粉，很容易生成无色的液体四羰基合镍：



$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

$Ni(CO)_4$ 在 423K 就分解为镍和一氧化碳，利用这一反应，可以制备高纯度的镍粉。

羰基配合物有毒，如不慎吸入 $Ni(CO)_4$，它能使红血球与一氧化碳相化合，使血液把胶态的镍带到全身器官。这种中毒很难治愈，所以制备羰基配合物时，必须在与外界隔绝的容器中进行。

③二茂镍

二茂镍 $(C_5H_5)_2Ni$ 又称为环戊二烯合镍，是一种深绿色晶体，熔点 444K～446K，不溶于水，溶于大多数有机溶剂，有反磁性。二茂镍与二茂铁一样具有夹心式结构，其中镍的氧化数为 +2。

二茂镍十分活泼，在空气中迅速分解，在丙酮、乙醚、乙醇中分解。$NiBr_2$ 与环戊二烯钠

NaC_5H_5 反应,可以制备二茂镍:



$$NiBr_2 + 2NaC_5H_5 \longrightarrow (C_5H_5)_2Ni + 2NaBr$$

§18.5 钌

1844 年,俄国化学家克劳斯(Klaus K. K. ,1796～1864)在分析锇铱矿时,从矿石中提取出金属钌。至此,铂系元素的六种元素全部被发现了,克劳斯成为最后一个铂系元素的发现者。为了纪念祖国俄罗斯(Ruthenia),克劳斯将新发现的元素命名为 Ruthenium,其中译名为"钌",元素符号为 Ru。

§18.6 铑

1803 年,英国化学家兼物理学家沃拉斯顿(Wollaston W. H. ,1766～1828)在处理铂矿时,从粗铂矿中分离出一种玫瑰色的复盐结晶($Na_2RhCl_6 \cdot 9H_2O$),用氢气还原该复盐,得到金属铑。由于铑的复盐具有玫瑰色,沃拉斯顿引用希腊文的玫瑰"rhodon"一词为铑命名为 Rhodium,其中译名为"铑",元素符号为 Rh。

§18.7 钯

1803 年,英国化学家兼物理学家沃拉斯顿(Wollaston W. H. ,1766～1828)在处理铂矿时,从粗铂中除发现了一种新元素铑以外,同时还发现了另一种新元素钯。钯被命名为"Palladium",是为了纪念当时发现的一颗小行星——武女星 Pallas。Palladium 的中译名为"钯",元素符号为 Pd。

§18.8 锇

180 年,英国化学家台耐特(Tennant S. ,1761～1815)将粗铂溶于稀王水中,得到一种具有金属光泽的黑色残渣。经不同方法处理,他发现其中含有一种新元素,并将其命名为"Osmium",该命名来自希腊文"osme",意为"臭味"。因为粉末状的锇在室温下暴露于空气中,会生成有挥发性的四氧化锇 OsO_4,即使有微量的 OsO_4 存在,也可以闻到它特殊的臭味。Osmium 的中译名为"锇",元素符号为 Os。

§18.9 铱

1804 年,英国化学家台耐特(Tennant S. ,1761～1815)将粗铂溶于稀王水中,得到一种具有金属光泽的黑色残渣。经不同方法处理,除了发现新元素锇以外,发现其中还含有另一种新元素铱。铱被命名为"Iridium",它源自希腊语中的 Iris(所有格为 Iridos),意为"彩虹女神"。因为铱可以形成许多不同颜色的化合物,Iridium 的原意便是"虹的元素"。其中译名为"铱",元素符号为 Ir。

§ 18.10 铂

1735 年，法国和西班牙政府曾联合派遣科学考察团赴秘鲁和厄瓜多尔两处，测量赤道附近基多地方的子午线。该考察团中有一位西班牙的海军军官——青年数学家德·乌罗阿(D. A. De Ulloa，1716～1795)。他在秘鲁平托河附近看到被废弃了的金矿。因为矿石内有含量很高的铂，所以当时西班牙人把混在天然金块里的白色的铂块，看成是尚未成熟的黄金，将它从黄金块里剔出去，又仿效当时印第安人的做法，将白金块扔回河里，妄图使它们在水中慢慢成熟起来，增添黄色，变成金子。德·乌罗阿第一个注意到这种金属具有非常高的熔点，其外观虽然像银，但不溶于硝酸，很难从矿石中提取出来。1744 年，德·乌罗阿将这种金属带回欧洲，在 1748 年发表的他写的航海日记中，记述了在秘鲁见到铂金属的经过。这种金属称为"platin adel pinto"，即"平托地方的银"，"platina"在西班牙文中是"银"的意思，现在铂的英文名称"Platinum"正是从西班牙文"platina"一词而来，它的元素符号因此定为 Pt。我国的名称"铂"既从音译，又有表示白色金属之意，因此铂有白金之称。后来，英国化学家瓦特森(Watson W.)和布朗利格(Brownrigg W.)开始研究这种金属。有文献报道说，1748 年经瓦特森鉴定，铂被确认是一种新的元素。也有文献报道说，1750 年，布朗利格把研究铂矿的结果写成简短论文，叙述了铂的性质，连同标本送交伦敦皇家学会。究竟是谁在哪一年首先发现了铂，目前尚有争议。不过这种金属在它有自己的名称之前就已经被使用很久了。1750 年是铂历史上一个重要里程碑，这一年它被研究，并被详细描述。

§ 18.11 𬭶

1984 年 3 月，前联邦德国达姆施塔特(Darmstadt)重离子研究中心宣布，该研究所的研究人员合成了第 108 号元素。它是在重离子加速器中用^{58}Fe轰击^{208}Pb产生聚变的方式合成的。

1997 年 8 月 23 日，国际纯粹化学与应用化学联合会将其命名为 Hassium，元素符号为 Hs。它是用德国达姆施塔特重离子研究中心所在地——黑森州的地名来命名的。我国采用外文音译的谐音字加金属部首的方法，将其命名为𬭶。

§ 18.12 鿏

1982 年，前联邦德国达姆斯塔特重离子研究中心的阿姆勃斯特(Armbruster D.)、明岑贝格(Manzenberg G.)、霍夫曼(Hofmann S.)用冷态聚变法以^{58}Fe轰击^{209}Bi，制得第 109 号元素。

1997 年 8 月 23 日，国际纯粹化学与应用化学联合会为纪念奥地利核物理学家莉泽·迈特纳，将其命名为 Meitnerium，元素符号为 Mt，我国采用外文音译的谐音字加金属部首的方法，将其命名为鿏。